Untersuchung der in Fluoreszenz angeregten K-Emissionsspektren von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff in einigen Molekül- und Ionenkristallen unter Verwendung eines hochauflösenden Konkavgitterspektrometers und einer Drehanodenröntgenröhre

Max Josef Hanus

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547028_0066

Untersuchung der in Fluoreszenz angeregten K-Emissionsspektren von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff in einigen Molekül- und Ionenkristallen unter Verwendung eines hochauflösenden Konkavgitterspektrometers und einer Drehanodenröntgenröhre

Dissertation
der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Max Josef Hanus
aus
Pfaffenhofen/Ilm

München, den 24. September 1980

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Faessler

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Übersicht

Mit Hilfe eines 11,573 m-Konkavgitterspektrometers[1] wurden die durch die Strahlung einer Hochleistungsröntgenröhre[1] mit rotierender Anode angeregten K-Emissionsspektren von Sauerstoff (λ = 24 Å), Stickstoff (λ = 32 Å) und Kohlenstoff (λ = 45 Å) in den Molekülkristallen C_6H_6, H_2O, CH_3OH und $C_4H_8O_2$ und im leicht zersetzlichen Ionenkristall NaOCN untersucht.

Das Spektrometer erlaubt die absolute Wellenlängenvermessung und verbindet hohes Auflösungsvermögen mit großer Lichtstärke.

Die Ergebnisse bestätigen die zu Anfang gemachten Abschätzungen über die Höhe der Intensität des Bremskontinuums und zeigen, daß es mit der Strahlung einer Röntgenröhre möglich ist, in Fluoreszenz angeregte Spektren im ultraweichen Röntgengebiet mit hoher Auflösung zu gewinnen.

Aus dem Sauerstoffspektrum von Eis ergibt sich, daß die Änderung der Elektronenstruktur des H_2O-Moleküls beim Übergang von der gasförmigen in die feste Phase größer ist als bisher auf Grund von photoelektronenspektroskopischen Messungen angenommen wurde. Bei Methanol lassen sich aus dem Vergleich von Sauerstoff- und Kohlenstoffspektrum Aussagen über den O p- bzw. C p-Charakter der Valenzzustände gewinnen. Das Sauerstoffspektrum von Dioxan ist dem von Eis und Methanol ähnlich.

Deutlich davon unterschieden ist das stark strukturierte Sauerstoffspektrum von NaOCN, das zum Teil erheblich schmalere Linien aufweist als man bisher bei Festkörper-Röntgenspektren gefunden hat. Die von dieser Substanz gewonnenen experimentellen Ergebnisse lassen sich mit einer Berechnung der relativen Intensitäten der Röntgenspektren des OCN^--Ions weitgehend deuten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Überlegungen vor der Erstellung der Apparatur	6
2.1 Abschätzung der Intensität der Bremsstrahlung ohne Berücksichtigung der Selbstabsorption	6
2.2 Einfluß der Selbstabsorption auf die Intensität der Bremsstrahlung	8
2.3 Intensität der Bremsstrahlung einer Goldanode im ultraweichen Röntgengebiet	10
3. Apparatur	13
3.1 Anforderungen an die Apparatur	13
3.2 Allgemeiner Aufbau der Apparatur	15
3.3 Spektrometer	20
3.3.1 Kreuzschlitten	20
3.3.2 Austrittsspalt	26
3.3.3 Detektor	28
3.3.4 Versorgungsleitungen	29
3.3.5 Gitterhalter	30
3.3.6 Eintrittsspalt	34
3.4 Röntgenröhre	36
3.4.1 Übersicht	36
3.4.2 Kathodenhalterung	38
3.4.3 Drehanode	38
3.4.4 Probenschleuse	41
3.5 Periphere Geräte	44
3.5.1 Rechnersteuerung	44
3.5.2 Hochspannungsanlage	44
4. Justierung des Spektrometers	47
4.1 Allgemeines	47
4.2 Justierung des Kreuzschlittens	51
4.3 Justierung des Gitters	52
4.4 Justierung des Austrittsspaltes	57
4.5 Justierung des Eintrittsspaltes	57

Seite

4.6 Absolutbestimmung der Wellenlängen 58
4.6.1 Erläuterung des Verfahrens 58
4.6.2 Durchführung des Verfahrens 60

5. Untersuchungen 63
5.1 C K-Emissionsspektrum von festem Benzol 63
5.1.1 Zielsetzung der Messung 63
5.1.2 Versuchsbedingungen 65
5.1.3 Ergebnisse und Diskussion 66
5.1.3.1 Intensitätsvergleich 68
5.1.3.2 Zersetzung der Probe 72
5.1.3.3 Vergleich von Lage und Form der Spektren 72
5.2 O K-Emissionsspektrum von Eis 73
5.2.1 Einführung 73
5.2.2 Elektronenstruktur des freien H_2O-Moleküls 74
5.2.3 Versuchsbedingungen bei der Aufnahme des O K-Spektrums von Eis 77
5.2.4 Vergleich der O K-Spektren von H_2O in der festen und gasförmigen Phase 77
5.2.5 Vergleich des Röntgenspektrums von Eis mit photoelektronenspektroskopischen Messungen und theoretischen Untersuchungen 79
5.3 O K- und C K-Emissionsspektrum von festem Methanol 85
5.3.1 Messung und Ergebnisse 85
5.3.2 Diskussion der Ergebnisse 88
5.4 O K-Emissionsspektrum von festem Dioxan 90
5.5 O K- und N K-Emissionsspektrum von Natriumcyanat 92
5.5.1 Einführung 92
5.5.2 Experimentelles 92
5.5.3 Ergebnisse 94
5.5.4 Intensitätsberechnung 94
5.5.5 Diskussion 99

6. Zusammenfassung 101

Seite

Anhang 1: Lichtstärkevergleich 104
Anhang 2: Symmetrieüberlegungen zum H_2O-Molekül 108
Anhang 3: Berechnung der relativen Intensitäten in den Röntgenspektren des OCN^--Ions 111

Literaturverzeichnis 116

1. Einleitung

Der Aufbau und die Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern sind weitgehend durch ihre Elektronenstruktur bestimmt, mit deren Untersuchung sich ein bedeutender Teil der heutigen physikalischen Forschung befaßt.

Von den dabei angewandten experimentellen Methoden hat die Photoelektronenspektroskopie eine große Bedeutung erlangt. Sie erlaubt es, die absoluten Ionisierungsenergien auf direktem Wege zu bestimmen und bietet die Möglichkeit, einen Überblick über die gesamte elektronische Struktur der untersuchten Substanz zu gewinnen.

Eine andere wichtige Methode zur Untersuchung der Elektronenstruktur ist die Röntgenemissionsspektroskopie. Der Anfangszustand eines Prozesses, der zur Aussendung eines Röntgenquants führt, ist charakterisiert durch eine Leerstelle in einem lokalisierten inneren Niveau von weitgehend atomarem Charakter. Ein Elektronenübergang von nennenswerter Strahlungsintensität in diese innere Leerstelle ist nur von einem äußeren Zustand möglich, der sich mit dem Ausgangsniveau überlappt und dessen Wellenfunktion atomare Komponenten enthält, für die die Dipolauswahlregeln erfüllt sind.

Die Röntgenspektren geben also Auskunft über die lokale Elektronenstruktur und über die Symmetriecharaktere bezüglich des Atoms, an dem der Ausgangszustand lokalisiert ist. Das sind Informationen, die bei vielen Substanzen mit keiner anderen experimentellen Methode zu gewinnen sind.

Trotz dieser Möglichkeiten wird zur Zeit für diese Untersuchungen die Röntgenspektroskopie nicht so häufig herangezogen wie die Photoelektronenspektroskopie. Dies dürfte teilweise darauf zurückzuführen sein, daß bisher meist nur die Spektren im experimentell einfacher zugänglichen Wellenlängengebiet oberhalb 1 keV Photonenenergie vermessen wurden, aus denen nur ein Teil der röntgenspektroskopisch erzielbaren Information gewonnen werden kann und die wegen der Breite des Anfangsniveaus die elektronischen Strukturen noch nicht besonders gut auflösen. Wesentlich stärker strukturierte Spektren sind dagegen im ultraweichen Röntgengebiet zu erwarten, wo die Halbwertsbreite des Ausgangsniveaus 0,1 eV und weniger betragen kann.

In diesem Gebiet liegen die K-Spektren der für den Aufbau der Materie so wichtigen Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff und die $L_{2,3}$-Spektren der Elemente Chlor, Schwefel, Phosphor und Silizium.

Es ist jedoch schwierig, eine hochauflösende und zugleich lichtstarke Meßapparatur für die Röntgenspektren im ultraweichen Gebiet zu erstellen. Große Auflösung kann nur bei Verwendung eines Konkavgitters als dispergierendem Element erreicht werden, und dabei treten vor allem folgende Probleme auf:

Die Strahlung aus dem hier betrachteten Wellenlängenbereich wird nur unter sehr großem Einfallswinkel reflektiert. Man muß deshalb bei streifendem Einfall messen, was eine hohe Genauigkeit der Justierung voraussetzt. Außerdem ist die Licht-

stärke eines Konkavgitterspektrometers u.a. durch Astigmatismus, geringe Reflektivität der Gitteroberfläche und einen relativ kleinen Abnahmewinkel des Gitters beschränkt. Man kann zwar häufig durch Vergrößerung der Spaltbreiten die Intensität so erhöhen, daß Messungen mit ausreichender statistischer Genauigkeit möglich sind, jedoch verringert sich dabei das Auflösungsvermögen, falls der Gitterradius nicht in gleicher Weise erhöht wird, was aus apparativen Gründen meist nicht möglich ist.

Wegen dieser Probleme war es mit den zu Beginn der vorliegenden Arbeit bestehenden Geräten nicht möglich, ein Auflösungsvermögen von 0,1 eV und besser über den gesamten Wellenlängenbereich der ultraweichen Röntgenspektren zu erzielen, was bedeutete, daß der volle Informationsgehalt dieser Spektren nicht ausgeschöpft werden konnte. Es stellte sich die Aufgabe, ein Spektrometer zu bauen, mit dem das zur vollen Ausnutzung der Möglichkeiten der Röntgenspektroskopie erforderliche Auflösungsvermögen bei ausreichender Lichtstärke erreicht werden kann.

Im folgenden wird über ein derartiges Gerät berichtet. Es gestattet, als dispergierendes Element ein Gitter mit im Prinzip beliebig großem Radius zu verwenden. Für die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren kam ein Gitter mit 11,573 m Radius zum Einsatz.

Neben der Schwierigkeit, ein Spektrometer von hoher Auflösung und Lichtstärke zu erstellen, tritt noch ein weiteres Problem bei der Aufnahme von ultraweichen Röntgenspektren auf. Während der Anregung der Spektren mit Elektronen, Primäranregung ge-

nannt, zersetzen sich viele chemische Verbindungen. Man regt deshalb die im weichen Röntgengebiet liegenden Spektren schon seit langem mit Photonen an, weil dabei die Zersetzung meist viel langsamer vor sich geht.

Im ultraweichen Röntgengebiet dagegen wurde bisher die Anregung mit Photonen, auch Fluoreszenzanregung oder Sekundäranregung genannt, nur in sehr eingeschränktem Umfange angewandt. Man glaubte, daß in diesem Wellenlängengebiet die Strahlung von Röntgenröhren für die Fluoreszenzanregung von hochaufgelösten Spektren nicht intensiv genug sei und nur die Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle in Frage käme. Würde dies tatsächlich zutreffen, so wäre die Vermessung der ultraweichen Röntgenspektren vieler Substanzen nur an den wenigen Forschungseinrichtungen möglich, in denen, in der Regel bei begrenzten Meßzeiten, die Synchrotronstrahlung zur Verfügung steht.

Es war eine weitere Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit, zu untersuchen, ob nicht doch die Strahlung einer Röntgenröhre ausreichend Intensität für die Fluoreszenzanregung von hochaufgelösten Spektren im ultraweichen Röntgengebiet liefert.

Es wurde zunächst die Intensität abgeschätzt, die bei Fluoreszenzanregung auf Grund von Angaben in der Literatur über den Verlauf des Bremskontinuums zu erwarten ist. Da diese Überlegungen ermutigend verliefen, wurde eine Röntgenröhre hoher Leistung entwickelt, die Primäranregung gestattet, insbesondere aber für die Sekundäranregung ausgelegt ist.

Mit der neuentwickelten Apparatur wurden die O K- und die C K-Emissionsspektren einiger Molekülkristalle in Fluoreszenz aufgenommen. Dabei wurde als erstes das C K-Spektrum von Benzol vermessen, bei dem ein Vergleich mit einer früheren, am Synchrotron ausgeführten Messung bezüglich Form und Energielage der Strukturen und, was zunächst besonders interessierte, bezüglich Intensität durchgeführt werden konnte. Daran schloß sich die Messung des O K-Spektrums von H_2O, des O K- und des C K-Spektrums von CH_3OH und des O K-Spektrums von Dioxan ($C_4H_8O_2$) an. Neben diesen Spektren von Molekülkristallen wurde das O K- und das N K-Spektrum des als Pulver vorliegenden Ionenkristalls NaOCN aufgenommen.

2. Theoretische Überlegungen vor der Erstellung der Apparatur

Zu Beginn dieser Arbeit gab es keine Aufnahme eines im ultraweichen Röntgengebiet liegenden hochaufgelösten Spektrums, das mit der Strahlung einer Röntgenröhre in Fluoreszenz angeregt worden war. Aus den zu diesem Zeitpunkt bekannten theoretischen und experimentellen Untersuchungen über die Intensität einer Röntgenröhre und über die spektrale Verteilung des Bremskontinuums war es jedoch möglich, eine Abschätzung über die bei Sekundäranregung zu erwartende Intensität zu geben. Diese wird im folgenden dargelegt.

2.1. Abschätzung der Intensität der Bremsstrahlung ohne Berücksichtigung der Selbstabsorption

Die Gesamtintensität I_{ges} der Bremsstrahlung (Intensität bedeutet hier die pro Zeiteinheit abgestrahlte Energie) ergibt sich aus dem Wirkungsgrad K für Bremsstrahlung, dem Elektronenstrom I und der Röhrenspannung U:

$$I_{ges} = K\,I\,U \qquad (2.1)$$

Für die Berechnung des Wirkungsgrades gilt nach der Theorie von Kramers (K23):

$$K = C\,Z\,U \qquad (2.2)$$

Dabei ist Z die Ordnungszahl des Anodenmaterials. Die Kon-

stante C ist von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-9}\ V^{-1}$. +

Die Abhängigkeit der spektralen Intensität I_E der Bremsstrahlung von der Photonenenergie E kann man näherungsweise durch die Gleichung

$$I_E = C' (E_{max} - E) \qquad (2.3)$$

darstellen, wobei E_{max} die Photonenenergie an der kurzwelligen Grenze des Bremskontinuums ist (K23, FK54). Vergleicht man Gleichung (2.3) mit den Gleichungen (2.1) und (2.2) und berücksichtigt dabei, daß die Integration von I_E über die möglichen Photonenenergien die Gesamtintensität I_{ges} ergibt, so erhält man für C' den Ausdruck:

$$C' = \frac{2\,C\,Z\,I}{e^2} \qquad (2.4)$$

Darin ist e die Elementarladung.

Somit gilt für die Zahl N_E der Photonen, die pro Energie- und Zeiteinheit abgestrahlt werden:

$$N_E = \frac{I_E}{E} = \frac{2\,C\,Z\,I\,(E_{max} - E)}{e^2\ E} \qquad (2.5)$$

+ Kramers gibt in seiner Arbeit (K23) für den Wirkungsgrad K den Ausdruck $K = 2{,}34 \cdot 10^{-4}\ Z\ (v/c_o)^2$ an. Dabei ist v die sich aus der Röhrenspannung U ergebende Elektronengeschwindigkeit und c_o die Lichtgeschwindigkeit. Formt man diese Beziehung in die Gleichung (2.2) um, so erhält man für C den Wert $0{,}9 \cdot 10^{-9}\ V^{-1}$.
Im Handbuch für Physik (S57) wird angegeben, daß sich auf Grund von Messungen und Rechnungen verschiedener Autoren für die Konstante C ein Wert zwischen $1 \cdot 10^{-9}\ V^{-1}$ und $1{,}5 \cdot 10^{-9}\ V^{-1}$ ergibt. In der vorliegenden Arbeit wird im weiteren für C der Wert $1 \cdot 10^{-9}\ V^{-1}$ benutzt.

Der Intensitätsverlauf des Röntgenbremsspektrums ist, soweit dem Autor bekannt, nur für Photonenenergien über 6 keV experimentell untersucht worden. Dabei wurde der von der Theorie vorhergesagte lineare Verlauf der spektralen Intensität entsprechend Gleichung (2.3) im wesentlichen bestätigt. Soweit Abweichungen festgestellt wurden, deuten sie bei Extrapolation nach niedrigeren Photonenenergien darauf hin, daß die Intensität des Bremsspektrums im langwelligen Bereich möglicherweise noch etwas größer ist als in Gleichung (2.3) bzw. (2.5) angegeben (siehe z.B.: A56, KR61).

2.2 Einfluß der Selbstabsorption auf die Intensität der Bremsstrahlung

Mit Hilfe der Formel (2.5) kann man die Zahl der Photonen berechnen, die in der Anode erzeugt werden. Von ihnen wird ein Teil auf dem Weg zur Anodenoberfläche absorbiert. Für die Abschätzung des nicht absorbierten Anteiles sei folgendes grobes Näherungsverfahren angegeben:

Es wird angenommen, daß ein senkrecht in die Anode eindringender Elektronenstrom der Stärke I_e im Abstand x von der Anodenoberfläche Bremsstrahlung anregt, deren Intensität proportional zu $\beta I_e \exp(-\beta x)$ ist, wobei β den Schwächungskoeffizient für Elektronen bei gegebenem Anodenmaterial und

gegebener Röhrenspannung darstellt.+ Dann gilt, daß folgender Bruchteil Q der vom Anregungsort aus senkrecht zur Anodenoberfläche laufenden Strahlung die Anode verläßt:

$$Q = \frac{\int_0^\infty I_e \exp(-\beta x)\beta \exp(-\mu x)\, dx}{\int_0^\infty I_e \exp(-\beta x)\beta\, dx} = \frac{\beta}{\beta+\mu} \qquad (2.6)$$

Dabei ist μ der Absorptionskoeffizient der Strahlung.

Für die Strahlung, die nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel $\alpha < 90^\circ$ gegen die Anodenoberfläche austritt, wird Q kleiner, da in Gleichung (2.6) μ durch $\mu/\sin\alpha$ zu ersetzen ist. Die Abnahme von Q liegt bei den in dieser Arbeit vorkommenden Winkeln ($\alpha > 65^\circ$) unter 10 %. Da der absolute Schwächungskoeffizient β für die Elektronen und der Absorptionskoeffizient μ für die Strahlung mit größeren Fehlergrenzen angegeben werden, bleibt im weiteren die Winkelabhängigkeit von Q unberücksichtigt.

+ Nach Hoffmann et al. (HWZ69) gilt für die Abhängigkeit der Intensität W der charakteristischen Strahlung von der Schichtdicke x des Anodenmaterials bei gegebener Wellenlänge der angeregten Photonen und Energie der anregenden Elektronen:
$W = W_{max} (1 - \exp(-(\beta x)^m))$ mit $1 \leq m \leq 2$
Überträgt man diese Beziehung auch auf die Bremsstrahlung, setzt m = 1 und differenziert W nach x, dann erhält man den angenommenen Proportionalitätsfaktor.

2.3 Intensität der Bremsstrahlung einer Goldanode im ultraweichen Röntgengebiet

Die Intensität der Bremsstrahlung wächst, wie schon seit langem bekannt (S57), mit der Ordnungszahl; die Verwendung eines Materials von hoher Kernladungszahl als Anodenmaterial erscheint deshalb vorteilhaft.

In Abb. 1 ist die nach den Formeln (2.5) und (2.6) berechnete Bremsstrahlungsintensität einer Goldanode - Gold hat die Kernladungszahl 79 - dargestellt. Dabei ist gegen die Photonenenergie im Bereich zwischen 100 eV und 1200 eV die Zahl der Photonen aufgetragen, die pro Sekunde und Elektronenvolt auf eine Probe der Größe 10 x 5 mm^2 fällt, wenn bei einer Röhrenspannung von 6 kV ein Elektronenstrom von 3 A fließt und wenn von der Bremsstrahlung der Raumwinkel 50/144 = 0,347 222 sterad genutzt wird. Dieser Raumwinkel ergibt sich (näherungsweise), wenn eine Probe obiger Größe 12 mm vom Brennfleck auf der Anode entfernt ist und wenn die Abmessungen dieses Brennflecks von der gleichen Größenordnung sind wie die der Probe. Bei Gold beträgt der Schwächungskoeffizient für Elektronen von 6 keV Energie ca. 3×10^5 cm^{-1} (siehe M75) und der Absorptionskoeffizient für Photonen, deren Energie zwischen 200 eV und 500 eV liegt, ebenfalls ca. 3×10^5 cm^{-1} (K70), so daß sich für den Anteil der nicht vom Anodenmaterial absorbierten Strahlung der Faktor Q = 0,5 ergibt. Dieser Faktor wurde bei der Berechnung des in Abb. 1 dargestellten Intensitätsverlaufs einer Goldanode auch für Photonenenergien über 500 eV verwendet.

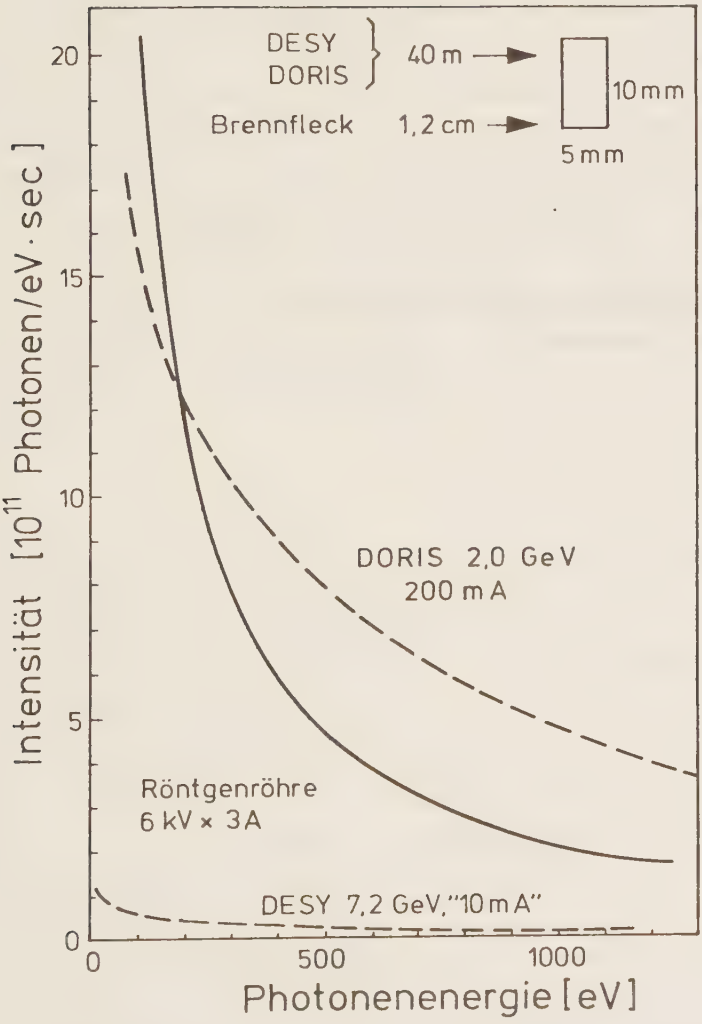


Abb. 1: Intensitätsvergleich zwischen Bremsstrahlung (durchgezogene Linie) und Synchrotronstrahlung (gestrichelte Linien)

In Abb. 1 ist gegen die Photonenenergie auch die Zahl der Photonen aufgetragen, die am Speicherring DORIS und am Elektronensynchrotron DESY bei einem Strahlabstand von 40 m auf eine Probe der Fläche 10 x 5 mm^2 trifft.

Der Vergleich ergibt, daß in dem betrachteten Bereich mit einer Röntgenröhre Intensität von der gleichen Größenordnung erreichbar ist wie bei Verwendung der Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS und erheblich mehr als bei Messung am Elektronensynchrotron DESY.

3. Apparatur

3.1 Anforderungen an die Apparatur

Die in der Einleitung dargelegte Forderung nach einem Auflösungsvermögen von 0,1 eV kann nur erfüllt werden, wenn das Konkavgitterspektrometer mit hoher Genauigkeit gefertigt und justiert wird. Zur Illustrierung der erforderlichen Präzision wurden für ein Beispiel einige Daten berechnet.

Nach Wiech (W64) gilt für den kleinsten noch trennbaren Wellenlängenunterschied $\Delta\lambda$ in der n-ten Beugungsordnung bei Verwendung eines Gitters mit dem Radius R und der Gitterkonstante a_o:

$$\Delta\lambda = \frac{a_o}{R\,n}\left(s + \frac{a}{5}\right) \qquad (3.1)$$

Dabei wird angenommen, daß die Breite a des Austrittsspalts nicht größer ist als die Breite s des Eintrittsspalts. Ersetzt man $\Delta\lambda$ durch $\Delta E\,\lambda/E$ (λ ist die Wellenlänge, E die Photonenenergie), so ergibt sich:

$$\Delta E = \frac{E^2}{h\,c}\,\frac{a_o}{R\,n}\left(s + \frac{a}{5}\right) \qquad (3.2)$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit.

Nach dieser Gleichung errechnet sich bei Verwendung eines Gitters mit 11,573 m Radius und 1/1200 mm Gitterkonstante in 1. Ordnung eine Auflösung von 0,1 eV bei 600 eV Photonenenergie, wenn die Breite von Eintritts- und Austrittsspalt je

4 μm beträgt.+

Die Genauigkeit, mit der Eintrittsspalt, Gitter und Austrittsspalt aufgestellt und justiert werden müssen, damit der Fehler bei der Vermessung der energetischen Lage der Spektren kleiner als 0,1 eV ist, läßt sich wie folgt errechnen:

Aus der Gittergleichung

$$n\lambda = a_o (\cos\varphi - \cos\psi) \qquad (3.3)$$

in der φ der Glanzwinkel der einfallenden Strahlung und ψ der Glanzwinkel der gebeugten Strahlung ist, und der Beziehung zwischen Wellenlänge λ und Photonenenergie E

$$\lambda = \frac{h\,c}{E} \qquad (3.4)$$

erhält man:

$$E = \frac{n\,h\,c}{a_o (\cos\varphi - \cos\psi)} \qquad (3.5)$$

Daraus ergibt sich für die Änderung der Photonenenergie mit den Winkeln φ und ψ :

$$\frac{dE}{d\varphi} = \frac{n\,h\,c\,\sin\varphi}{a_o (\cos\varphi - \cos\psi)^2} = \frac{E^2\,a_o}{n\,h\,c}\sin\varphi \qquad (3.6)$$

$$\frac{dE}{d\psi} = -\frac{n\,h\,c\,\sin\psi}{a_o (\cos\varphi - \cos\psi)^2} = -\frac{E^2\,a_o}{n\,h\,c}\sin\psi \qquad (3.7)$$

+Formel (3.1) könnte den Eindruck erwecken, als würde sich das Auflösungsvermögen des Spektrometers durch Verringerung der Spaltbreiten beliebig steigern lassen. Es wird jedoch eine Grenze durch das Auflösungsvermögen des Gitters gesetzt (siehe MSE32).

Bei einer Photonenenergie von 600 eV, einer Gitterkonstante von 1/1200 mm und einem Glanzwinkel der einfallenden Strahlung von 2,5° beträgt ψ nach Gleichung (3.5) in der ersten Beugungsordnung 4,747426°. Mit diesen Werten errechnet sich nach (3.6) und (3.7) ein Fehler in der Photonenenergie von 0,1 eV aus einer Änderung des Einfallswinkels um 1,95 Sekunden oder des Ausfallswinkels um 1,03 Sekunden.

Liegen Eintritts- und Austrittsspalt auf dem Rowlandkreis, so ergibt sich diese Änderung des Einfalls- bzw. Ausfallswinkels und damit der Photonenenergie schon durch eine Verschiebung des Eintritts- oder des Austrittsspaltes um 4,8 μm senkrecht zur Strahlrichtung.

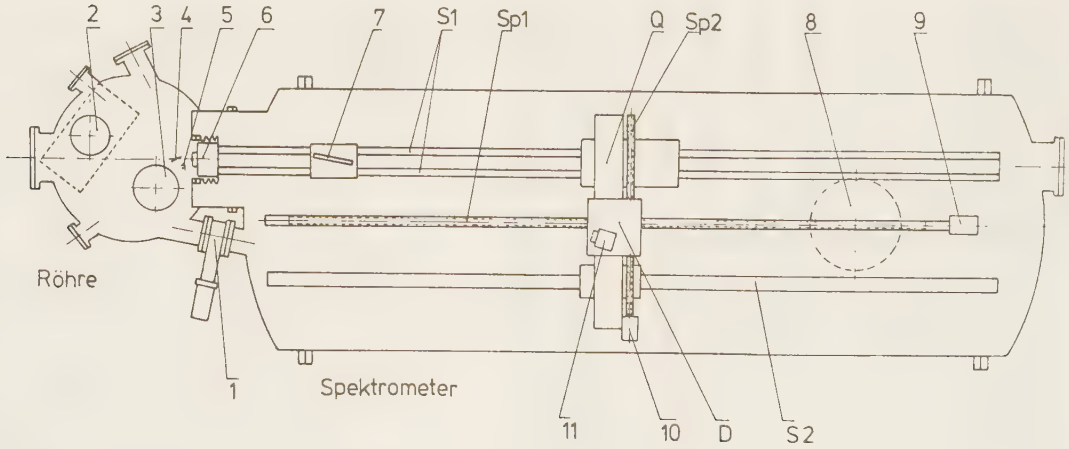
3.2 Allgemeiner Aufbau der Apparatur

Die Apparatur ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Das Spektrometer hat folgendes Konstruktionsprinzip: Eintrittsspalt (2/6)[+] und Gitter (2/7) sind während der Messung fest montiert, während Austrittsspalt und Detektor (2/11) mittels eines Kreuzschlittens auf der Fokalkurve bewegt und mit Hilfe eines zusätzlichen Motors so gedreht werden, daß die Spaltebene immer senkrecht zur Richtung der auffallenden

---

[+] Die Zahl vor dem Schrägstrich bezeichnet die Nummer der Abbildung, das Symbol hinter dem Schrägstrich einen Teil in dieser Abbildung.



1 Ventil
2 Turbomolekularpumpe
3 Drehanode
4 Probe
5 Kathode mit Abschirmblech
6 Eintrittsspalt
7 Gitter
8 Kryopumpe
9 Schrittmotor
10 Schrittmotor
11 Austrittsspalt mit Detektor

Abb. 2: Schema der Apparatur

Strahlung steht.

Der Kreuzschlitten besteht aus zwei Schienen mit H-förmigem bzw. rechteckigem Querschnitt (2/S1 bzw. 2/S2), auf denen mittels eines Schrittmotors (2/9) über eine Spindel (2/Sp1) die Querschiene (2/Q) bewegt wird. Senkrecht zu den Längsschienen wird auf der Querschiene durch einen weiteren Schrittmotor (2/10) über eine zweite Spindel (2/Sp2) der Detektorwagen (2/D) mit Austrittsspalt und Detektor bewegt.

Auf Grund dieser Konstruktion ist man in der Wahl des Gitters sehr flexibel. Man kann im Prinzip Gitter mit jedem beliebigen Radius verwenden; es ist insbesondere möglich, Gitter mit sehr großem Radius (10 m und mehr) zu benutzen, mit denen gegenüber den bisher meist verwendeten Gittern von 1 m oder 2 m Radius ein wesentlich höheres Auflösungsvermögen erreicht werden kann. Es lassen sich auch Gitter verwenden, deren Fokalkurven nicht kreisförmig sind, wie z.B. holographische Gitter, die gegen Astigmatismus und Aberration korrigiert sind. Genau genommen ist auch bei herkömmlichen Gittern der Rowlandkreis nicht die Kurve der besten Fokussierung (G79, S76). Bei der hier angewandten Konstruktion ist es ohne großen Aufwand möglich, statt auf dem Rowlandkreis auf der dagegen etwas verschobenen Kurve der besten Fokussierung zu fahren.

Die vom Spektrometer zu vermessende Strahlung wird in der Röntgenröhre erzeugt. Die Anordnung von Drehanode (2/3), Probe (2/4) und Kathode (2/5) läßt sich so verstellen, daß sowohl die primär in der Drehanode erzeugte

Strahlung wie auch die Strahlung der in Fluoreszenz angeregten Probe untersucht werden kann.

Spektrometer und Röntgenröhre befinden sich in zwei miteinander verbundenen Vakuumrezipienten, die zusammen mittels eines Turbomolekularpumpstandes[+] (2/2) vorevakuiert werden. Dabei ist das Ventil[++] (2/1) zwischen Röhre und Spektrometer geöffnet. Bei ca. 10^{-3} mbar wird die Kryopumpe[+++] (2/8) zugeschaltet und eine in die Röntgenröhre eingebaute Kühlfalle[++++] mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

Mit dieser Pumpenkonstruktion läßt sich ein im hohen Maße kohlenstoffreies Vakuum erzielen. Dies wurde angestrebt, damit keine Belegung der Probe mit Kohlenstoff auftritt und damit das Gitter nicht mit Ablagerungen bedeckt wird, die seine Abbildungseigenschaften in unkontrollierbarer Weise ändern könnten.

Der Enddruck lag bei geschlossenem Ventil (2/1) im Spektro-

[+] Der Turbomolekularpumpstand besteht im wesentlichen aus einer Vorpumpe D60A der Fa. Leybold-Heraeus, Köln, einer Turbomolekularpumpe TPU 400 der Fa. Balzers, Liechtenstein, und einem UHV-Plattenventil SVB-63V der Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen.

[++] UHV-Plattenventil SVB-43V der Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen

[+++] Refrigerator-Kryopumpe RKP 400 E der Fa.Balzers, Liechtenstein

[++++] Diese Kühlfalle hat auf Grund ihrer Außenfläche von ca. 0,2 m^2 eine Saugleistung für H_2O von ca. 28 000 l/sec.

meter unter 10^{-7} mbar und in der Röntgenröhre unter 10^{-8} mbar, wenn die Drehanode nicht in Betrieb war.

Falls erforderlich, läßt sich durch Ausheizen in der Röhre ein noch tieferer Druck erreichen. Das in ihr erzielbare Vakuum hängt dann im wesentlichen nur noch vom Druck im Spektrometertank ab, mit dem die Röhre über den Eintrittsspalt und einen, zwischen Eintrittsspalt und Probenhalter angebrachten Diffusionsspalt verbunden ist. Der erzielbare Druckunterschied zwischen beiden Rezipienten wird (bei gegebener Saugleistung der an der Röhre angeschlossenen Pumpen) hauptsächlich durch den Strömungswiderstand W des Diffusionsspaltes bestimmt. Nach der Formel (W64)

$$W = \frac{10^{-3}\ \text{sec}}{61{,}6\ \text{cm}} \frac{d\ U}{F^2} \qquad (3.8)$$

errechnet sich aus der Tiefe d = 0,75 cm, der Fläche $F = 4{,}2 \times 0{,}03\ \text{cm}^2$ und dem Umfang U = 2 x 4,2 cm ein Strömungswiderstand W von 6,44 Sekunden/Liter. Zur Erzielung eines um den Faktor 10^{-3} niedrigeren Druckes ist demnach eine Saugleistung S

$$S = \frac{1}{W} 10^3 = 155\ \text{Liter/Sekunde}$$

erforderlich. Die tatsächlich aufzubringende Saugleistung dürfte jedoch niedriger sein, da die Spaltbacken des Eintrittsspaltes unmittelbar vor dem Diffusionsspalt liegen und so zu einer Erhöhung des Strömungswiderstandes beitragen.

Unter den in dieser Arbeit typischen Betriebsbedingungen (Leistung der Drehanode: 15 kW - 20 kW) betrug der Druck im Spektrometer etwa 1×10^{-7} mbar und in der Röhre größenordnungsmäßig 2×10^{-8} mbar, was für die in dieser Arbeit durchgeführten Fluoreszenzuntersuchungen bei weitem ausreichte.

3.3 Spektrometer

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Komponenten des Spektrometers dargestellt. Zum besseren Verständnis ihrer Funktion sei noch einmal auf das in Abb. 2 gezeigte Schema der Apparatur verwiesen.

3.3.1 Kreuzschlitten

In Abb. 3 sieht man einen vertikalen Schnitt durch das Spektrometer. Die beiden Längsschienen+ (2/S1 und 2/S2) ruhen über je drei Durchführungen auf justierbaren Lagereinheiten+, die auf massive Stützbänke+ geschraubt sind. Die Durchführungen sind unter Verwendung von je zwei Bälgen so konstruiert, daß beim Evakuieren des Vakuumrezipienten keine zusätzlichen Kräfte auf die Schienen wirken. Die Längsschienen und somit das ganze Spektrometer sind auf diese Weise unabhängig vom Vakuumrezipienten gelagert.

+Hersteller: Fa. Johann Fischer, Aschaffenburg

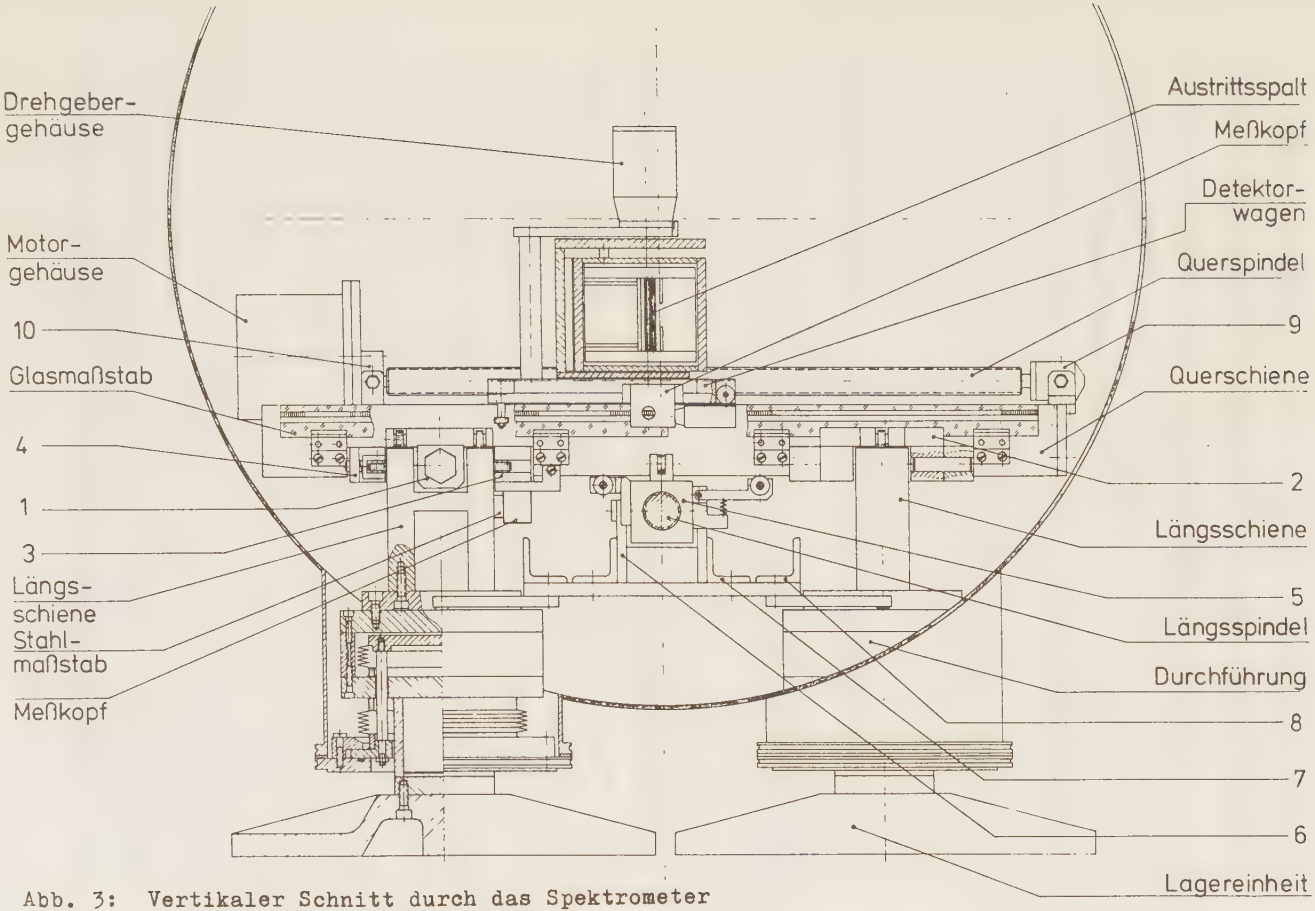


Abb. 3: Vertikaler Schnitt durch das Spektrometer
(ohne Gitter und Eintrittsspalt)

An der Oberseite der H-förmigen wie der rechteckigen Schiene befindet sich je eine waagrecht liegende Führungsbahn. Zudem enthält die H-förmige Schiene an der der Längsspindel zugewandten Seitenfläche eine senkrecht liegende Führungsbahn. Diese Führungsbahnen haben über die gesamte Länge eine Ebenheit von $\pm$ 3 μm und über die halbe Länge von $\pm$ 1,5 μm.

Die Richtung, die durch die von der horizontalen und der vertikalen Führungsbahn gebildeten Kante definiert ist, wird im weiteren mit Längsrichtung bezeichnet. Die Querrichtung ist die dazu senkrecht in der Horizontalen verlaufende Richtung.

Die Schienen wurden aus nichtrostendem Edelstahl hergestellt. Sie wurden erst nach mehrfachem Zwischenglühen feinbearbeitet. Es wurde zunächst erwogen, die Schienen aus Granit fertigen zu lassen. Messungen zeigten jedoch, daß die Abgasrate von Granit um mehr als eine Größenordnung über der von Edelstahl liegt, so daß die Verwendung von Granit schon allein aus vakuumtechnischen Gründen nicht vertretbar erschien. Insbesondere aber ließ die hohe Abgasrate befürchten, daß der Granit das im Innern des Materials gebundene Wasser abgibt. Unter diesen Umständen war keine Gewähr mehr gegeben, daß die Genauigkeit der Führungsbahnen auch im Vakuum erhalten bleiben würde.

Der Querschnitt der beiden Längsschienen ist so bemessen, daß bei Belastung durch die Querschiene die Durchbiegung möglichst gering ist und daß zudem diese geringfügige Durchbiegung bei beiden Schienen weitgehend gleich ist. Auf diese Weise konnte

erreicht werden, daß die Querschiene, wenn sie über die gesamte Länge der Längsschienen rollt, gegenüber der Horizontalen um weniger als ± 2 Winkelsekunden verkippt wird. Außerdem bewirkt die H-Form - das ist die Form eines um 90° gedrehten Doppel-T-Trägers - eine große Steifigkeit gegen seitliche Kräfte und ermöglicht so hohe Präzision der seitlichen Führungsbahn. Bei Abfahren der Längsschienen beträgt die Abweichung in Querrichtung von der idealen Geraden ± 2 µm.

Eine Realisierung der Führungsschienen durch Wellen, deren Fertigung wesentlich weniger Aufwand erfordert hätte, schied aus, weil die erreichbare Genauigkeit um mehr als eine Größenordnung schlechter gewesen wäre.

Die hohe Genauigkeit der Längsschienen kann nur dann voll genutzt werden, wenn darauf auch die Konstruktion der beweglichen Teile des Kreuzschlittens abgestimmt ist. Es wird deshalb auch auf sie näher eingegangen.

An der Querschiene (2/Q) sind drehbar drei Halterungen für je zwei Tragrollen (bestehend aus hochpräzisen Kugellagern) montiert. Die beiden Halterungen über der H-förmigen Schiene (eine von beiden (3/1) ist in Abb. 3 zu sehen) sind um eine in Längsrichtung liegende Achse drehbar, die Halterung (3/2) über der rechteckigen Schiene ist um eine in Querrichtung liegende Achse drehbar. So ist das Gewicht der Querschiene auf sechs Räder verteilt, die Lagerung aber im Prinzip eine Dreipunktlagerung. Eine der beiden Tragrollen auf der recht-

eckigen Schiene ist über einen Exzenter an der Halterung (3/2) montiert, so daß man die Oberseite der Querschiene in Querrichtung horizontal stellen kann.

Seitlich geführt wird die Querschiene von zwei hochpräzisen Kugellagern, die im Abstand von 400 mm an eine an die Querschiene geschraubte Leiste (3/3) angebracht sind und die von Federn in der gegenüberliegenden Leiste (3/4), in der sich ebenfalls zwei Kugellager befinden, gegen die seitliche Führungsbahn der H-förmigen Schiene gedrückt werden.

Die Querschiene wird von einem Schrittmotor[+] bewegt, an dem über einen Zahnriemenantrieb der Untersetzung 1:4 die Längsspindel[++] (2/Sp1) angeschlossen ist. Diese hängt wegen ihrer großen Länge in der Mitte um mehrere Millimeter durch. Deshalb kann ihre Schloßmutter (3/5) nicht starr mit der Querschiene verbunden werden. Es wurde ein Kopplungsmechanismus unter Verwendung mehrerer Kugellager und Federn so konstruiert, daß die Querschiene von der Spindel weder gehoben noch gedreht wird.

Die Querschiene besitzt auf ihrer Oberseite sowie auf der in Abb. 3 dem Betrachter zugewandten Seitenfläche je eine Führungsbahn mit einer Ebenheit von $\pm$ 1,5 μm. Auf diesen Bahnen

---

[+] Hersteller: Fa. Berger, Lahr, Typ: RDM 599/50

[++] Hersteller: Fa. Deckel, München,
Gewindelänge: 2778 mm, Material: Edelstahl

rollt der Detektorwagen (2/D), der von einem zweiten Schrittmotor[+] über die Querspindel[++] (2/Sp2) bewegt wird.

Beide Spindeln sind so gelagert, daß ihre Enden nicht nur um die Längsachse, sondern auch um eine dazu senkrechte horizontale Achse gedreht werden können. Die Längsspindel ruht auf einem Rahmen (3/6, 3/7), der auf den Durchführungen aufliegt. Die Fassungen (3/9, 3/10) für die Lager der Querspindel sind an der Querschiene befestigt. Die beiden Schrittmotoren sind vakuumdicht in eigene Gehäuse eingeschlossen.

Für die Vermessung der Lage des Austrittsspaltes wurden zwei Längenmeßsysteme[+++] eingebaut. Die Position der Querschiene (x-Koordinate) wird mittels eines Meßkopfes bestimmt, der den an der H-förmigen Längsschiene angeschraubten Stahlmaßstab auf optischem Wege abtastet. Die Stellung des Detektorwagens auf der Querschiene (y-Koordinate) wird von einem Meßkopf abgelesen, der über einen an der Querschiene befestigten Glasmaßstab fährt.

Die Auflösung des Stahlmaßstabes beträgt 2 μm, die des Glasmaßstabes 0,5 μm. Wenn man Temperatureffekte zunächst außer

---

[+] Hersteller: Fa. Berger, Lahr, Typ: RDM 596/50

[++] Hersteller: Fa. Deckel, München,
Gewindelänge: 721 mm, Material: Edelstahl

[+++] Hersteller: Fa. Dr. Johannes Heidenhain, Traunreut,
Typen: MINILID 150 mit einem Stahlmaßstab von 2667 mm Meßlänge
MINILIDA 300 mit einem Glasmaßstab von 600 mm Meßlänge
Bei beiden Systemen wird die Länge, ausgehend von einer Marke für den Nullimpuls, inkremental gemessen.

acht läßt, beträgt die Genauigkeit des Stahlmaßstabes 3 μm und die des Glasmaßstabes 1 μm über die gesamte Länge. Die Fehler auf Grund der Wärmeausdehnung der Maßstäbe spielen in dieser Apparatur kaum eine Rolle, weil für die Messung der Winkel keine absoluten Längen, sondern nur Längenverhältnisse benötigt werden, die bei Temperaturänderungen weitgehend konstant bleiben. Eine genaue Betrachtung, die die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Maßstabsmaterialien[+] berücksichtigt, ergibt, daß bei einer Temperaturdifferenz von 5 °C der Fehler in der Photonenenergiebestimmung bei 600 eV bereits unter 0,03 eV liegt und bei geringeren Photonenenergien noch kleiner wird.

3.3.2 Austrittsspalt

Genauere Untersuchungen der Abbildungseigenschaften eines Konkavgitters bei streifendem Einfall ergaben, daß das von einer punktförmigen Quelle ausgehende Licht diskreter Wellenlänge in der Bildebene zu einer gekrümmten Linie auseinandergezogen wird (S62, G79). Zur Erzielung einer großen Lichtstärke des Spektrometers wird man deshalb den Austrittsspalt möglichst hoch machen, ihn aber dabei zugleich entsprechend der Linienform krümmen, damit das auf Grund der Spaltbreite

---

[+] Nach Angaben des Herstellers beträgt der Ausdehnungskoeffizient des Stahlmaßstabes $10 \times 10^{-6}\ (^{\circ}C)^{-1}$, der des Glasmaßstabes liegt zwischen $8 \times 10^{-6}\ (^{\circ}C)^{-1}$ und $9{,}5 \times 10^{-6}\ (^{\circ}C)^{-1}$.

mögliche Auflösungsvermögen erhalten bleibt. Dies sei an einem Beispiel näher erläutert.

Bei einer Photonenenergie von 300 eV, einem Einfallswinkel von 2^{o}, einer Gitterhöhe von 60 mm und einem Gitterradius von 10 m muß der Austrittsspalt ca. 100 mm hoch sein, damit er 40 % der vom Gitter gebeugten Strahlung erfaßt. Wird dieser Austrittsspalt entsprechend der Linienform gekrümmt, dann sind, senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles, seine Enden um je ca. 0,1 mm gegenüber der Mitte versetzt.

Der Krümmungsradius der Linien ist glücklicherweise, wie Rechnungen von Gilberg (G79) ergaben, im Photonenenergiebereich von 600 eV bis 75 eV weitgehend konstant, man muß also bei Untersuchung verschiedener Wellenlängen die Spaltkrümmung nicht ändern.

Der Austrittsspalt wird von zwei Wellen[+] gebildet, die mit Hilfe eines geeigneten Mechanismus gebogen und zueinander positioniert werden (siehe G80). Der auf dem Detektorwagen befestigte Spalt wird mittels eines Schrittmotors[++] gedreht. Sein Drehwinkel wird von einem inkrementalen Drehgeber[+++] vermessen.

[+] Material: Edelstahl, Durchmesser: 6 mm, Höhe: 110 mm, Hersteller: Fa. Georg Müller, Nürnberg

[++] Typ: RDM 6060/50, Hersteller: Fa. Gerhard Berger, Lahr

[+++] Typ: ROD 650, Hersteller: Fa. Dr. Johannes Heidenhain, Traunreut

3.3.3 Detektor

Für die photoelektrische Registrierung der ultraweichen Röntgenstrahlen werden sowohl Multiplier wie Zählrohre verwendet.

Die Ausbeute eines Zählrohres hängt bei geeigneter Dimensionierung des absorbierenden Gasvolumens im wesentlichen von der Dicke der Zählrohrfolie ab. Bei einer Foliendicke von 0,4 μm (Material: Formvar o.ä.) beträgt die Transmission der Folie für Photonenenergien zwischen 600 eV und 120 eV zwischen 18 % und 82 % (H65). Damit ist die Ausbeute von Zählrohren in diesem Bereich höher als bei allen Multipliern, für die zuverlässige Angaben vorliegen. Es ist zudem möglich, Folien zu verwenden, deren Dicke unter 0,4 μm liegt - insbesondere wenn der Zählrohrdruck wesentlich geringer als der äußere Luftdruck ist - und so die Ausbeute noch weiter zu steigern.

Das in dieser Apparatur verwendete Zählrohr (Beschreibung siehe G80) besitzt ein Fenster von 0,3 mm x 100 mm. Das Zählrohrgas wird über einen Druckregler[+] und ein Zwischengefäß von ca. 18 l Volumen in das Zählrohr eingelassen.

[+] Druckminderer DDLRS1 der Fa. Deutsche L'air Liquide, Düsseldorf,
Regelbereich: 20 mbar - 100 mbar

3.3.4 Versorgungsleitungen

Es ist bezeichnend für den Aufwand, den der Aufbau dieses Spektrometers erforderte, daß selbst die Verlegung der Versorgungsleitungen konstruktive Probleme mit sich brachte. Es führen über 50 elektrische Leitungen, die zum großen Teil abgeschirmt sein müssen, zwei Gas- und zwei Wasserleitungen von der Querschiene bzw. vom Detektorwagen zu den Durchführungen in der Tankwand. Wegen der großen Verfahrwege dieser Schlitten und der hohen Anforderung an das Vakuum konnten diese Leitungen nicht frei verlegt werden.

Die elektrischen Leitungen verlaufen in 6 Edelstahlschläuchen, die gegenüber dem Innern des Spektrographentanks vakuumdicht abgeschlossen sind. Für die Leitung von Wasser und Zählrohrgas werden ebenfalls Metallschläuche benutzt. Diese Schläuche (sie sind in Abb. 3 nicht eingetragen) führen vom Detektorwagen über die Mutter der Querspindel in einer Schleife zu einem Ende der Querschiene und von dort zu einem sogenannten Schlauchwagen (in Abb. 3 nicht zu sehen), der, gezogen von der Mutter der Längsspindel, auf den beiden inneren Winkelschienen (3/7) fährt. Unter diesem Wagen rollen die Schläuche in einer großen Schleife in den beiden von den Winkelschienen (3/7, 3/8) gebildeten Rinnen ab. Da bei dieser Konstruktion die Schläuche nur von den Spindeln und nicht von den Schlitten bewegt werden, können sie keine dejustierende Kräfte auf das Spektrometer ausüben.

3.3.5 Gitterhalter

In der vorliegenden Arbeit wurde ein auf holographischem Wege hergestelltes Gitter[+] verwendet. Es hat eine "geritzte" Oberfläche von ca. 150 mm x 75 mm, die mit Gold beschichtet ist. Der Gitterradius beträgt 11,573 m, die Gitterkonstante 1/1200 mm. Das Reflexionsvermögen des Gitters[++] beträgt in 1. Ordnung für Strahlung der Wellenlänge λ = 45 Å bei ca. 3° Einfallswinkel 9 % und für λ = 8,3 Å bei ca. 1,2° Einfallswinkel 3,5 %. In 2. Ordnung beträgt es für λ = 45 Å 1,4 % und für λ = 8,3 Å 0,4 %.

Für dieses Gitter, dessen äußere Abmessungen mit 160 mm x 80 mm x 20 mm wesentlich größer waren als die der bisher für die Aufnahme ultraweicher Röntgenspektren verwendeten Gitter, mußte ein Halter gebaut werden, der die Durchführung aller Justierschritte mit der erforderlichen Genauigkeit, d.h. größenordnungsmäßig 1 μm bei Längeneinstellungen und 1 Winkelsekunde bei Winkeleinstellungen, ermöglichte.

Der Aufbau des Gitterhalters ist in den Abb. 4 und 5 dargestellt. Der gesamte Halter ruht auf einem Wagen, dessen Lauf- und Führungsräder aus hochpräzisen Kugellagern bestehen. Er ermöglicht die Verschiebung des bereits justierten Gitters längs der H-förmigen Längsschiene.

[+] Hersteller: Fa. Jobin Yvon, Longjumeau, Frankreich

[++] Das Reflexionsvermögen des Gitters wurde im Imperial College of Science und Technology, London, vermessen.

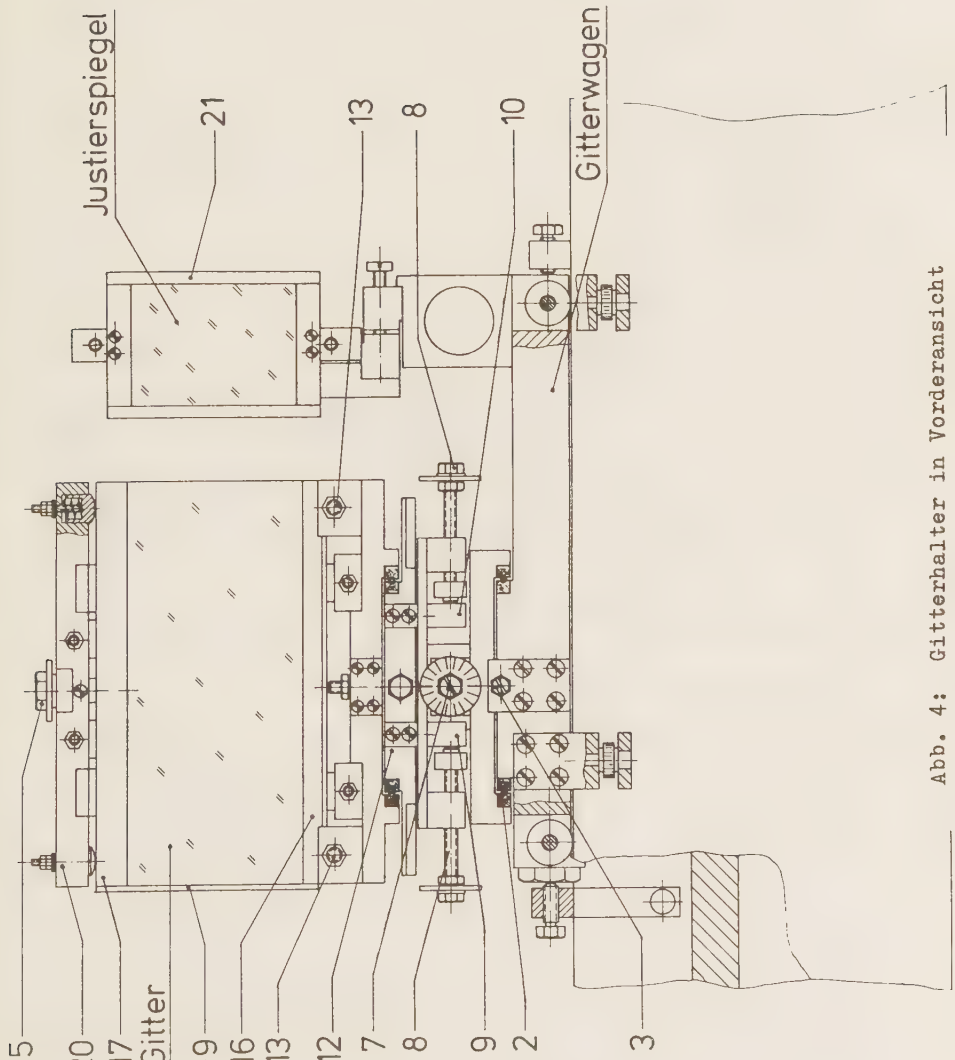


Abb. 4: Gitterhalter in Vorderansicht

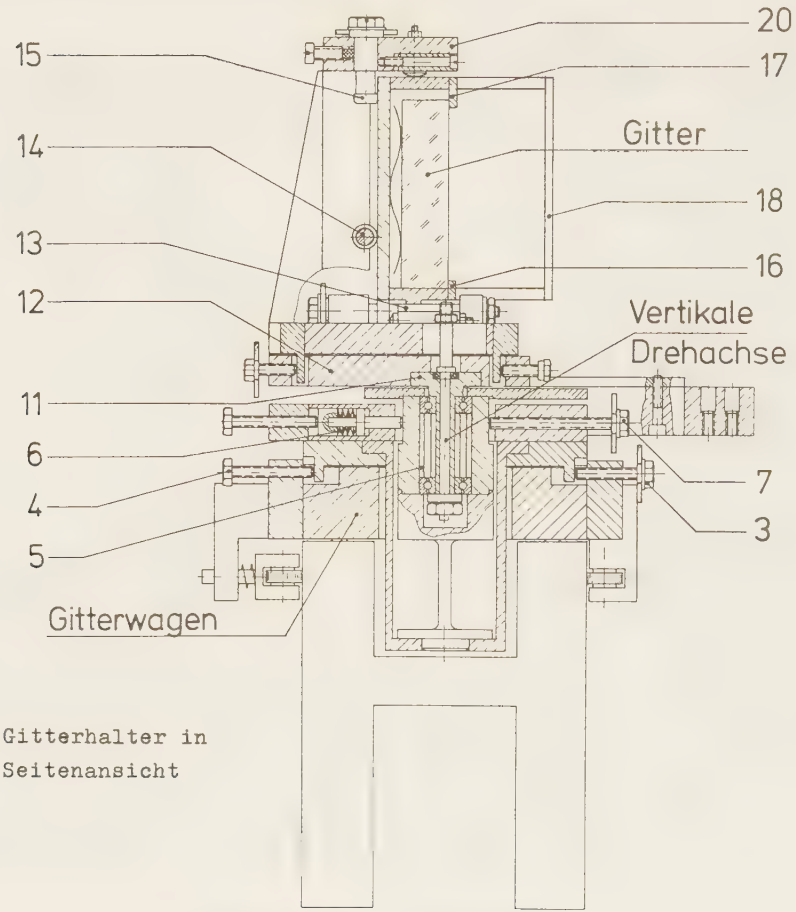


Abb. 5: Gitterhalter in Seitenansicht

Auf diesem Wagen sind sehr präzise Schlitten mit Rollenlagern (4/2) angebracht, die eine Verschiebung des Gitters senkrecht zur Längsschiene mittels zweier Feingewindeschrauben (4/3, 5/3, 5/4) gestatten. Darüber sind zwei Duplex-Lager mit Distanzringen (5/5) montiert, die es ermöglichen, das Gitter um eine vertikale Achse zu drehen. Diese Art der Lagerung ist besonders starr, die Drehachse ist also sehr genau definiert. Zwei starke Federn (5/6), um 90 Grad versetzt angebracht, drücken das Lagergehäuse gegen zwei Feingewindeschrauben (4/7, 5/7), mit denen die Richtung der Drehachse genau eingestellt werden kann. Der Drehwinkel des Gitters (und damit der Einfallswinkel) wird über zwei weitere Schrauben (4/8) eingestellt. Wenn man zwei Zapfen (4/9, 4/10) abschraubt, läßt sich das Gitter (zu Justierzwecken) um 360^{o} drehen.

Auf die drehbar gelagerte Achse (5/11) ist ein weiterer Schlitten (4/12, 5/12) mit rollengelagerten Längsführungen geschraubt, der es gestattet, das Gitter solange zu verschieben, bis seine Oberfläche die geometrische Achse der Drehlagerung berührt. Auf diesem Schlitten sind zwei Exzenter (4/13, 5/13) angebracht, die eine Einstellung der Höhe des Gitters ermöglichen und eine Drehung um eine zur Gitteroberfläche senkrechte Achse erlauben. Das Gittergenause wird außerdem durch mehrere Federn gegen eine Welle (5/14) und einen weiteren Exzenter (4/15, 5/15) gedrückt. Eine Drehung dieses Exzenters bewirkt eine (stark untersetzte) Kippung des Gitters um diese Welle.

Das Gitter wird von mehreren Tombakfedern gegen zwei an der Vorderseite seines Gehäuses angebrachte Leisten (4/16, 5/16, 4/17, 5/17) gedrückt. Zum Schutz der Gitteroberfläche ist ein Blech (5/18) so angebracht, daß der Strahlengang nicht beeinflußt wird. Eine Blende (4/19) erlaubt es, die der Strahlung ausgesetzte Breite des Gitters zu begrenzen, wenn dies zur Erhöhung des Auflösungsvermögens notwendig ist. Neben dem Gitter befindet sich in einer verstellbaren Fassung (4/21) ein Spiegel, der für Justierzwecke verwendet wird.

3.3.6 Eintrittsspalt

Es war aus zeitlichen Gründen nicht möglich, auf die Fertigstellung des ursprünglich vorgesehenen Eintrittsspalthalters zu warten. In einer provisorischen Übergangslösung wurde der Eintrittsspalt am Diffusionsspalt befestigt, der an der Trennwand zwischen den beiden Vakuumrezipienten angebracht ist (Siehe Abb. 6).

Der Eintrittsspalt wird von zwei zylindrischen Wellen[+] gebildet, die in einem festen Abstand von 22 μm voneinander montiert sind (Siehe G79). Mittels mehrerer Justierschrauben läßt sich der Eintrittsspalt senkrecht zur Längsrichtung des Spektrometers stellen. Außerdem ist es durch zwei außerhalb des Vakuumtanks zugängliche Schrauben möglich, den Eintritts-

---

[+] Material: Edelstahl, Durchmesser: 6 mm, Höhe: 60 mm, Hersteller: Fa Georg Müller, Nürnberg

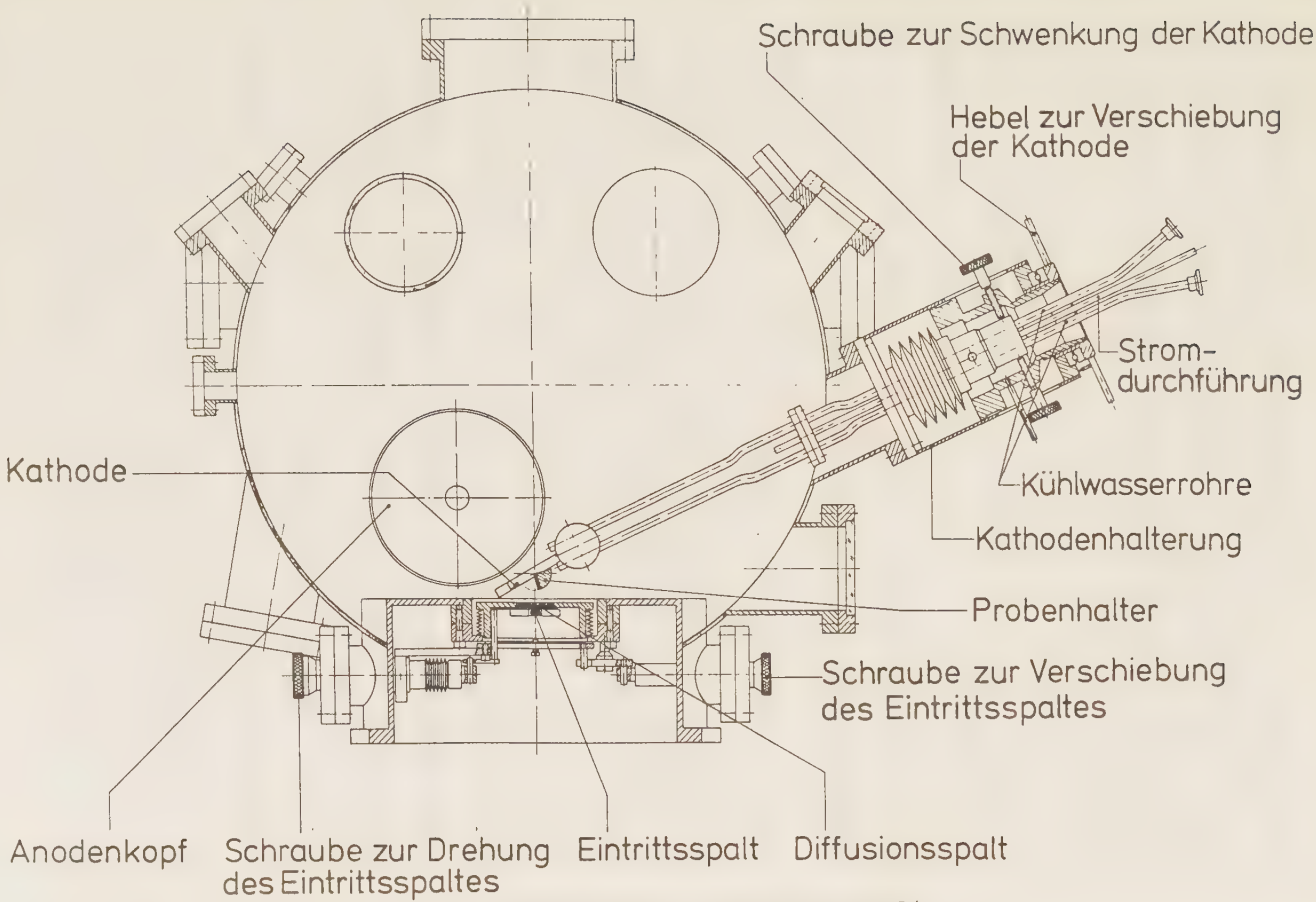


Abb. 6: Horizontalschnitt von Röntgenröhre und Eintrittsspalt

spalt um eine in Längsrichtung liegende Achse zu drehen und in Querrichtung zu verschieben. Somit sind die Voraussetzungen gegeben, den Eintrittsspalt, wie später dargelegt wird, bei bereits evakuiertem Behälter auf röntgenoptische Weise zu justieren.

3.4 Röntgenröhre

3.4.1 Übersicht

Einen Überblick über die Röntgenröhre erhält man aus Abb. 6.

Bei der Gestaltung von Anode, Kathode, Probenhalter und Eintrittsspalt sowie der Anordnung dieser Teile zueinander kommt es darauf an, eine möglichst hohe Intensität der zu untersuchenden Strahlung zu erzielen, ohne daß es zu Durchschlägen in der Röntgenröhre kommt. Die Probe darf nicht wesentlich verändert werden und Untergrundstrahlung muß weitgehend unterdrückt werden. Es ist zu vermeiden, daß bei Untersuchung einer in Fluoreszenz angeregten Probe Primärstrahlung auf direktem Wege oder über Streuung am Probenhalter in das Spektrometer gelangt und so die Spektren verfälscht. Diese Ziele werden mit folgenden Maßnahmen erreicht:

Für die Erzeugung der Primärstrahlung wird eine Drehanode verwendet, weil mit ihr im Vergleich zu einer feststehenden Anode wesentlich höhere Intensitäten und zugleich weit ge-

ringere Temperaturen der Anodenoberfläche und damit geringere Belastung der Probe durch von der Anode ausgehende Wärmestrahlung erreicht werden können.

Die Anode wird auf Hochspannung gelegt, während die Kathode (gebildet von einem Wolframglühdraht) und der Fluoreszenzstrahler geerdet sind. Damit wird erreicht, daß die an der Anode gestreuten Elektronen wieder zur Anode zurückgesaugt werden und nicht auf die Probe treffen.

Zwischen Glühdraht und Probe wird eine Blende angebracht, die verhindert, daß die Wärmestrahlung des Drahtes auf direktem Weg auf die Probe trifft.

Mit einer Blende am Probenhalter wird vermieden, daß Primärstrahlung unter flachem Winkel auf die Probe trifft, durch den Eintrittsspalt hindurch auf das Gitter gestreut wird und von dort in den Detektor gelangt.

Zwischen Probe und Anode ist ein feinmaschiges Gitter hoher Transmission (ca. 80 %) zusammen mit über und unter dem Gitter liegenden Blenden angebracht, damit ein durchschlagsfreier Betrieb auch bei der Untersuchung aufgefrorener Substanzen möglich ist. Dieses Gitter wird zusammen mit den Blenden an der Kathodenhalterung befestigt und liegt deshalb auf Erdpotential.

3.4.2 Kathodenhalterung

Als Glühdraht wurde ein Wolframdraht von 0,4 mm Durchmesser verwendet, der zusammen mit den Blenden an einer Halterung befestigt ist, die es gestattet, ihn bei evakuierter Röntgenröhre mittels zweier Schrauben um eine senkrechte Achse zu schwenken und mit Hilfe zweier Hebel entlang der Flanschachse zu verschieben. Zur Halterung gehören neben einer gegen den Rezipienten isolierten Stromdurchführung zwei Rohre, durch die das Kühlwasser für Blenden und Drahtaufhängung geleitet wird (Siehe Abb.6).

3.4.3 Drehanode

Es mußte eine neue Drehanode entwickelt werden, da die bisher vorhandenen die gestellten Forderungen nicht erfüllen. Abgesehen von Drehanoden, deren Röhrenleistungen für die vorgesehenen Untersuchungen viel zu gering sind (M65, S71), gibt es nur solche, die mit ölgeschmierten Drehdurchführungen ausgestattet sind. Sie kommen wegen der Forderung nach weitestgehender Kohlenwasserstofffreiheit des Vakuums und nach Ausheizbarkeit nicht in Frage. Zudem sind diese (der Verfasser denkt dabei vor allem an die Drehanoden der Fa. Rigaku, Japan) von ihrer Leistungsfähigkeit her für einen anderen Aufgabenbereich konzipiert. Sie können bei hohen Spannungen (30 kV bis 60 kV) und mit sehr schmalem Brennfleck (ca. 0,1 mm) betrieben werden; der Elektronenstrom beträgt aber höchstens 1 A und das auch nur bei den sehr

hohen Spannungen. Für den hier beschriebenen Anwendungsfall benötigt man einen höheren Strom (ca. 3 A) bei kleineren Spannungen (Größenordnung: 6 kV); dafür darf der Brennfleck wesentlich breiter sein (1 mm und mehr).

Die für diese Apparatur entwickelte Drehanode ist in Abb. 7 dargestellt. Der Anodenkopf, dessen Seitenflächen aus Kupfer+ sind, ist an ein drehbar gelagertes Rohr (Zuflußrohr) geflanscht. Das Kühlwasser fließt über ein mit passenden Schlauchanschlüssen versehenes Teil durch dieses Rohr in den Anodenkopf, wo es mittels eines Einsatzes an die Seitenflächen geleitet wird. Über ein konzentrisch angebrachtes inneres Rohr (Rückflußrohr) fließt das erwärmte Wasser wieder zurück. Die Wasserdichtung zwischen dem feststehenden Zuführungsteil und dem rotierenden Rohr erfolgt mittels Gleitringdichtungen++. Das Zuflußrohr führt durch zwei Dichtelemente in den UHV-Rezipienten und zwar zunächst durch eine magnetische Drehdurchführung+++ und dann durch eine Diffusionsstrecke, die, wie das daran anschließende Kugellager, ausheizbar ist. Diese Konstruktion ermöglicht es, in der Röntgenröhre Ultrahochvakuum zu erzeugen, vorausgesetzt, im Raum zwischen den Dichtelementen wird, z.B. durch Anschluß an den Spektrometertank, Hoch-

---

+ Wird statt Kupfer Gold verwendet, so läßt sich nach Gleichung (2.5) wegen der höheren Ordnungszahl eine größere Intensität erzielen. Die technische Realisierung einer Goldanode ist jedoch schwieriger als die einer Kupferanode.

++ Hersteller: Fa. F. Burgmann, Wolfratshausen

+++ Hersteller: Ferrofluidics Corporation, USA, Typ: Ferrometic Standard Cartridge Seal

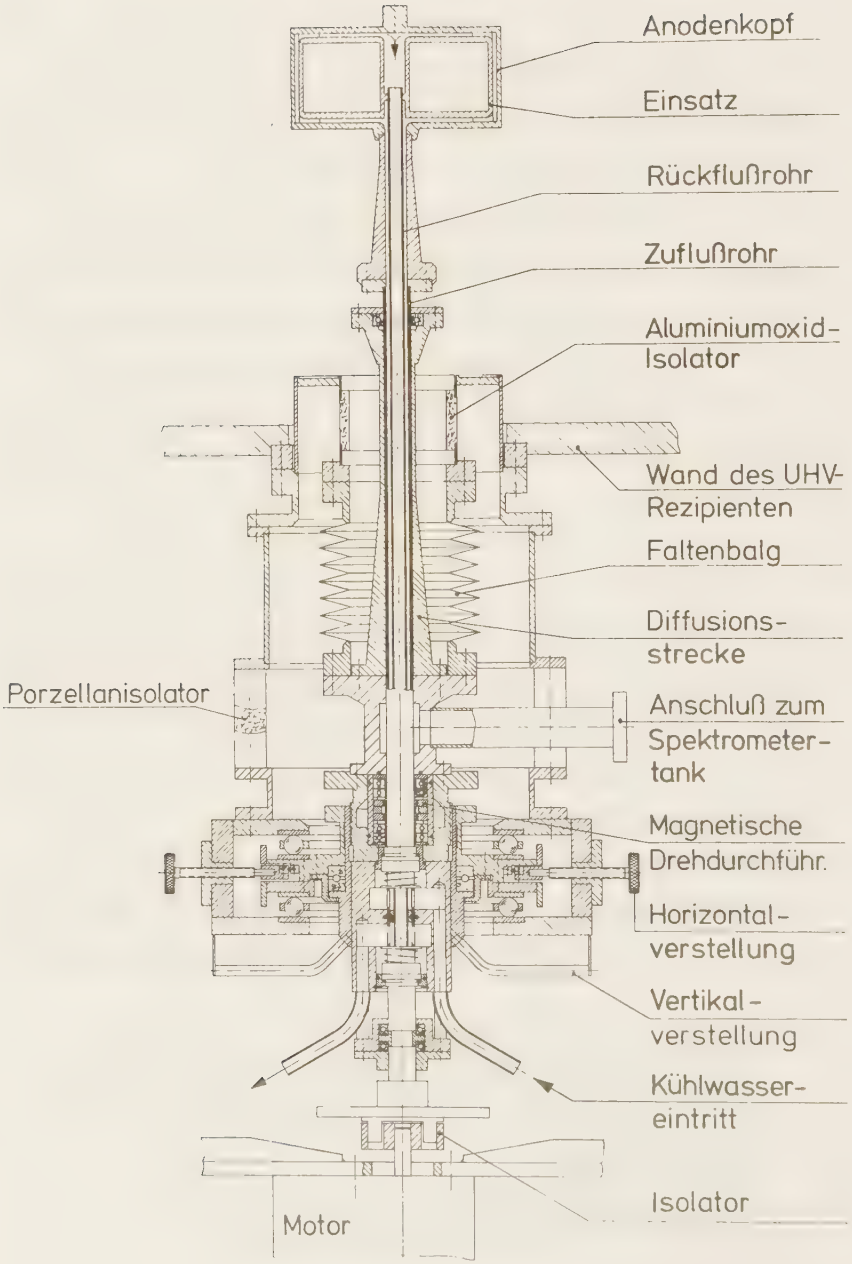


Abb. 7: Drehanode

vakuum hergestellt.

Das Mittelstück der Drehanode, d.h. die drehbaren Teile und die Fassungen für die Kugellager und die Drehdurchführungen, können über zwei Hebel in der Höhe verstellt und mit Hilfe von vier Schrauben (von denen zwei in Abb. 7 sichtbar sind) in der Ebene senkrecht zur Drehachse verschoben werden. Das bewegliche Mittelstück ist über einen Faltenbalg und einen Aluminiumoxid-Isolator vakuumdicht mit dem Rezipienten verbunden. Die feststehenden Teile der Drehanode sind über einen Kranz von Porzellanisolatoren und verschiedene Drehteile an den UHV-Rezipienten geflanscht.

Der Antrieb erfolgt über einen Motor mit stufenlos regulierbarem Getriebe[+]. Es wird die Drehzahl (ca. 600 U/min) eingestellt, bei der die geringste Vibration auftritt.

3.4.4 Probenschleuse

In Abb. 8 ist die Probenschleuse dargestellt, mit der der Probenhalter mit der zu untersuchenden Substanz in die Röntgenröhre eingebracht werden kann. Proben, die als Pulver vorliegen, werden in ein aufgerauhtes Plättchen eingerieben, das an den Halter geklemmt wird. Da der Probenhalter mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann, ist es auch möglich, Substanzen, die bei Zimmertemperatur gasförmig oder flüssig

---

[+] Hersteller: Fa. H. Heynau, München, Typ: H-Trieb G-WM1

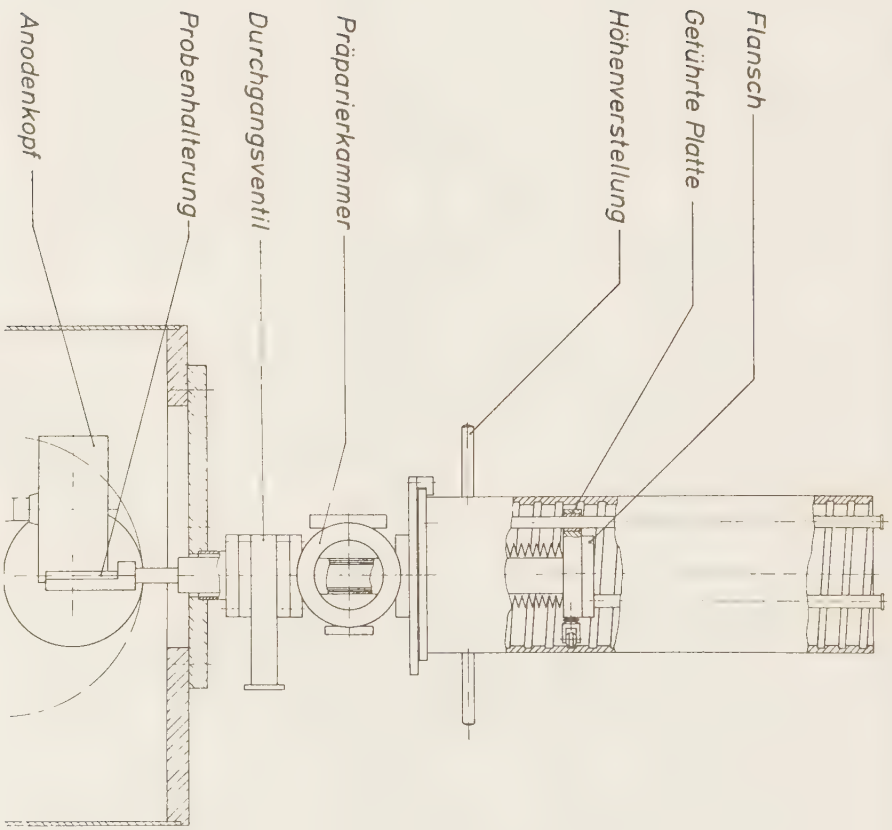


Abb. 8: Probenschleuse

sind, aufzufrieren und in diesem Zustand zu untersuchen.

Der Probenhalter kann bei evakuierter Röntgenröhre von der Präparationskammer in den Strahlengang abgesenkt werden. Dazu dreht man mit Hilfe mehrerer Hebel ein Rohr, in das spiralförmig eine Lauffläche für Kugellager eingeschnitten ist, verschiebt damit eine von drei parallelen Wellen geführte Platte in vertikaler Richtung und bewegt so den über ein weiteres Rohr mit der Platte verbundenen Probehalter. Ist dieser wieder hochgezogen, kann man nach Schließen eines Durchgangsventils ohne Beeinträchtigung des Röhrenvakuums die Probenkammer belüften, um die Probe zu wechseln oder um nach Lösen eines Flansches den Probenhalter zu drehen. Es ist vorteilhaft, die Probenbehandlung bei Prozessen, die, wie das Auffrieren, mit starkem Gasanfall verbunden sind, in der Präparationskammer vorzunehmen. Das Vakuum in der Präparationskammer wird durch eine Sorptionspumpe[+] (ölfrei) wiederhergestellt.

Innerhalb des Rohres, an dem der Probenhalter befestigt ist, steckt noch ein weiteres Rohr, das für die Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann.

[+] Hersteller: Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen, Typ: 1 1/2 Zoll Sorptionspumpe

3.5 Periphere Geräte

3.5.1 Rechnersteuerung

Die Steuerung der Schrittmotoren und die Datenerfassung erfolgt mit einem Rechner[1]. Die Meßdaten können über einen Plotter[2] aufgezeichnet, über einen Fernschreiber[3] ausgedruckt und über einen Stanzer[4] in Form von Lochstreifen ausgegeben werden.

In Abb. 9 ist ein Blockschaltbild der Steuerung gegeben[5].

3.5.2 Hochspannungsanlage

Zur Stromversorgung der Röntgenröhre wurde eine Hochspannungsanlage zusammengebaut. Sie besteht im wesentlichen aus einem Stelltrafo[6], einem Hochspannungstransformator[7], einer

---

1) Typ: H 316, Hersteller: Honeywell Bull, USA

2) Typ: 7004 X-Y Recorder, Hersteller: Hewlett Packard, USA

3) Typ: ASR 35, Hersteller: Teletype Corporation, USA

4) Typ: Facit 4070, Hersteller: FACIT AB, Schweden

5) Die elektronischen Bauteile wurden von Herrn Dipl.-Phys. B. Foltz zusammengebaut, der auch das Programm zur Prozeßsteuerung erstellt hat.

6) Hersteller: Fa. REO Boris von Wolff, Solingen,
Leistung: 0 - 120 KVA

7) Hersteller: Volta - Werke, Berlin,
Leistung: 125 KVA

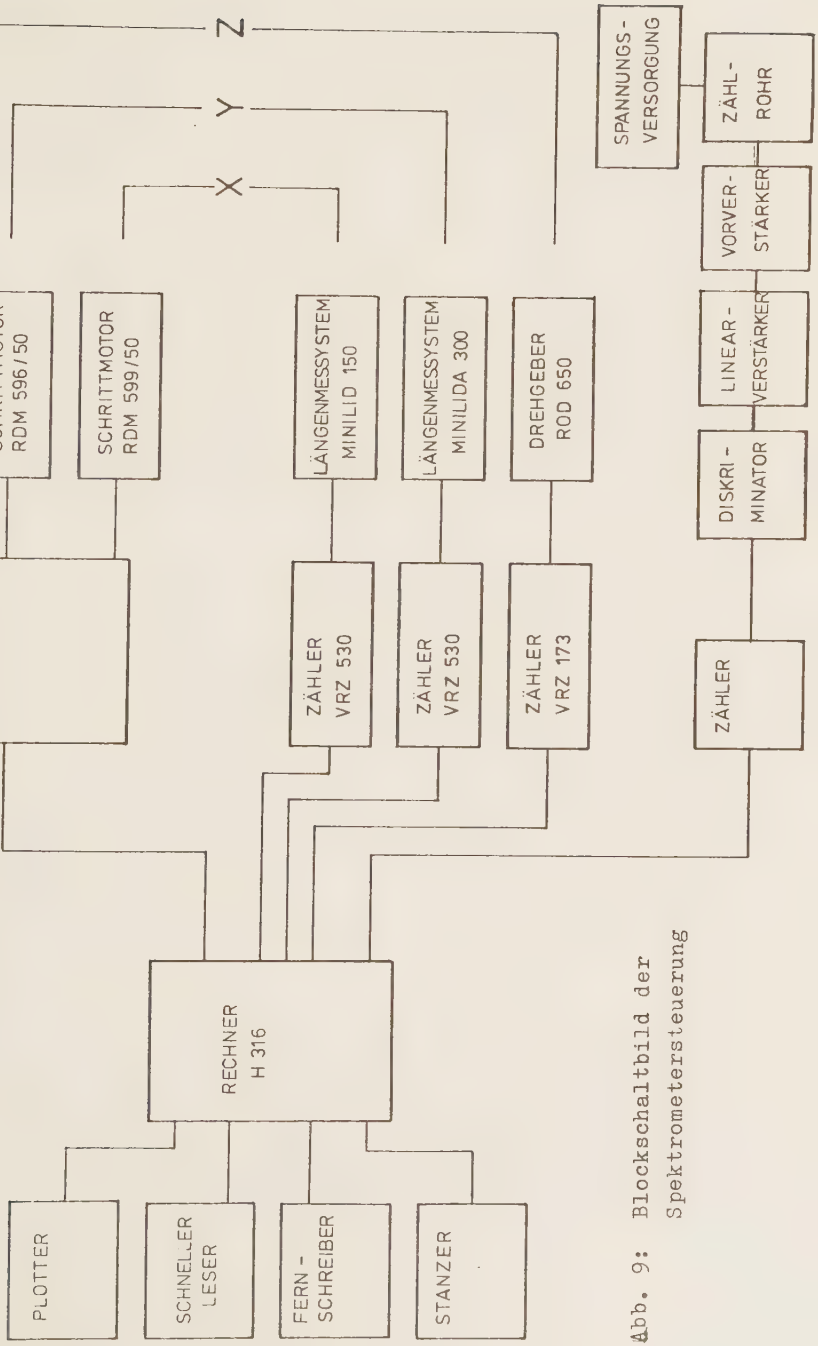


Abb. 9: Blockschaltbild der Spektrometersteuerung

Drehstrombrückenschaltung und einer Spannungsversorgung für den Heizstrom. Die Ausgangsleistung der Anlage beträgt 12 kV x 10 A. Die Ausgangsspannung weist, bedingt durch die Verwendung einer Drehstrombrückenschaltung, eine Welligkeit von ca. 6 % auf.

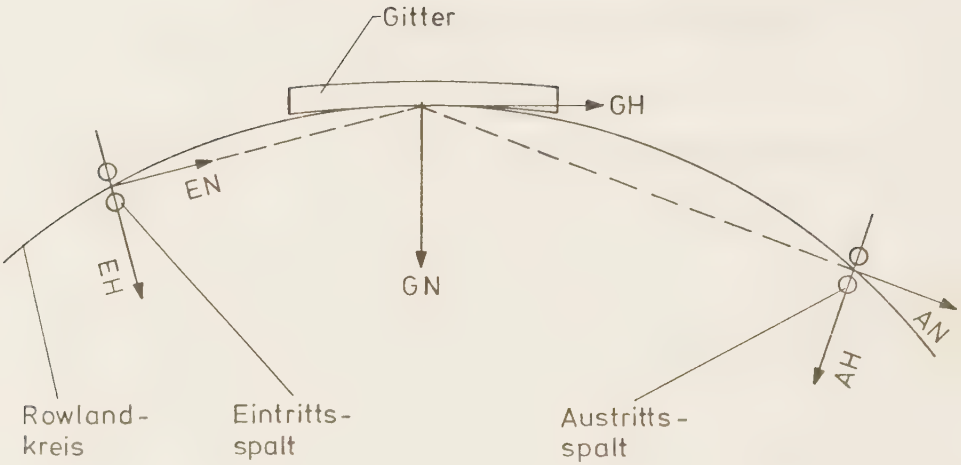
4. Justierung des Spektrometers

4.1 Allgemeines

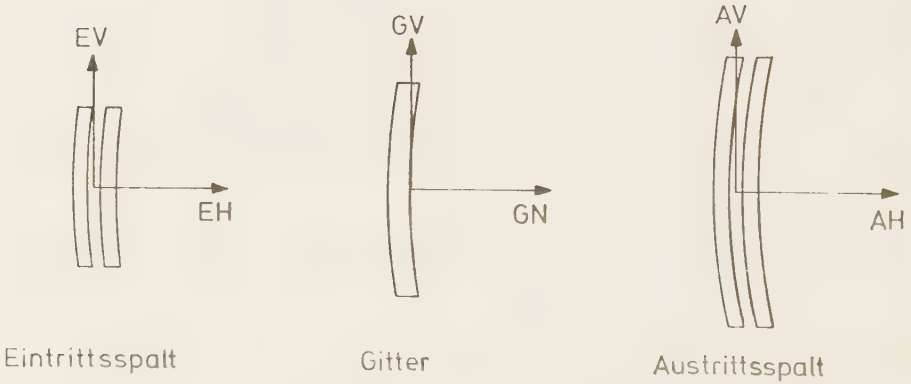
Von der Genauigkeit des Justierverfahrens hängt es ab, wie nahe das tatsächliche dem theoretischen, auf Grund der Gitter- und Spaltparameter möglichen Auflösungsvermögen eines Spektrometers kommt. Da die bisher verwendeten Justierverfahren (RP53, W64, F71) für den vorliegenden Konkavgitterspektrographen nicht geeignet oder nicht genau genug waren, mußte ein neues Verfahren entwickelt werden.

Der Justierung geht die Festlegung der Fokalebene voraus. In dieser Ebene liegen die in Abb. 10 definierten Koordinatenachsen EH, EN, GH, GN, AH und AN. Durch die einzelnen Justierschritte soll folgendes erreicht werden:

1.) Die vertikalen Tangenten an den gekrümmten Spaltbacken bzw. an der Gitteroberfläche in den Schnittpunkten mit der Fokalebene (also EV, GV und AV) sind zueinander parallel.
2.) Die Gitterstriche (und damit GV) stehen senkrecht auf der Fokalebene.
3.) Die Normalen der Spaltebenen (EN, AN) sind zur Gittermitte gerichtet.
4.) Eintritts- und Austrittsspalt befinden sich auf dem Rowlandkreis oder, wenn möglich, auf der gegenüber dem Rowlandkreis leicht verschobenen Kurve der besten Fokussierung.



Aufsicht des Spektrometers (schematisch)



Seitenansicht

Abb. 10: Koordinatensysteme für Beugungsgitter und Spalte

5.) Die Spalte sind mit dem richtigen, d.h. zu Gitterradius, Wellenlänge und Einfallswinkel passenden Radius gekrümmt.

Im Zuge des nachfolgend beschriebenen Verfahrens sollen außerdem die optischen Komponenten in eine definierte räumliche Lage gebracht werden, damit eine Absolutbestimmung der Wellenlängen möglich ist.

Bei diesem neuartigen Justierverfahren dient als Richtungsnormal die Schwerkraft der Erde. Dieses Normal hat den Vorteil, daß es sich nicht verändert[+] und daß es möglich ist, die optischen Komponenten weitgehend unabhängig voneinander zu justieren. Die Fokalebene wird horizontal, die Tangenten an den Spaltbacken und der Gitteroberfläche werden genau vertikal gestellt.

Die für die Einhaltung der Fokalbedingungen und die Gewinnung der absoluten Wellenlängen notwendige Bestimmung der relativen Lage der Spektrometerkomponenten erfolgt mit Hilfe der beiden oben angegebenen Längenmeßsysteme und eines Interferenzmikroskops[++], das, soweit für das Verständnis der einzelnen Justierschritte später notwendig, hier kurz beschrieben wird.

[+] Genaugenommen ändert sich die Richtung der Schwerkraft über die Länge des Spektrometers (3,4 m) um ca. 0,1 Winkelsekunden.

[++] Hersteller: Fa. Leitz, Wetzlar

Das Gerät ist ein Mikroskop, an das zusätzlich ein Interferenzteil angebracht ist, mit dem zusammen sich eine Interferometeranordnung nach Michelson ergibt. Verwendet man monochromatisches Licht, so sieht man im gesamten Gesichtsfeld Interferenzstreifen, deren Lage und Breite von der Stellung des Objekts relativ zum Vergleichsspiegel, der im Interferenzteil angebracht ist, abhängt. Arbeitet man dagegen mit weißem Licht, so sieht man nur einige wenige farbige Interferenzstreifen. Diese schließen einen einzigen weißen Interferenzstreifen ein, der auf die Interferenz in nullter Ordnung zurückzuführen ist. Dieser weiße Streifen tritt nur bei einem ganz bestimmten Abstand des Objekts zum Mikroskop auf und zwar dann, wenn der optische Weg des über das Objekt führenden Strahlengangs genau so lang ist wie der Weg des über den Vergleichsspiegel laufenden Strahlengangs. Damit hat man die Möglichkeit, jede beliebige Fläche - ausreichende Reflektivität vorausgesetzt - in einen auf Bruchteile von 1 μm definierten Abstand zum Mikroskop zu bringen, ohne daß man dabei die absolute Länge dieses Abstandes kennen muß.

Für die Justierung wird zusätzlich ein Autokollimationsfernrohr[+] eingesetzt. Mit ihm kann man bei einer Genauigkeit von Bruchteilen einer Sekunde die Winkellage von ebenen Spiegeln vermessen.

[+] Hersteller: Fa. Leitz, Wetzlar

Als weiteres Hilfsmittel für die Justierung wird ein Planspiegel[+] verwendet, der in seiner Gußfassung so montiert ist, daß er genau senkrecht zur Auflagefläche und senkrecht zu zwei vertikalen Seitenflächen der Fassung steht. In Verbindung mit einer Justierleiste[++], bei der zwei gegenüberliegende Flächen eine Ebenheit und Planparallelität von 1 μm aufweisen, läßt sich der Spiegel so auf die H-förmige Längsschiene bzw. auf die Querschiene setzen, daß er genau senkrecht zur horizontalen wie zur vertikalen Führungsbahn der jeweiligen Schiene steht.

Außerdem wird eine Wasserwaage (bzw. nur ihre Libelle in einer justierbaren PVC-Fassung), deren Ablesegenauigkeit besser als 1 Sekunde ist, dazu verwendet, die Spektrometerkomponenten genau horizontal zu stellen.

4.2 Justierung des Kreuzschlittens

Ausgangspunkt für die Justierung ist die Horizontierung des Kreuzschlittens, die bereits bei der Beschreibung des Spektrometers dargelegt wurde, sowie die Einstellung des rechten Winkels zwischen Querschiene und H-förmiger Längsschiene. Bei letzterem ist es nicht notwendig, daß exakt ein Winkel von 90° eingestellt wird, sondern nur, daß eine eventuelle Abweichung vom rechten Winkel genau vermessen wird.

[+] Hersteller: Fa. Leitz, Wetzlar

[++] Hersteller: Fa. J. Fischer, Aschaffenburg

Dazu wird auf die H-förmige Längsschiene der in einer Gußfassung angebrachte Spiegel gestellt und mit der Justierleiste genau senkrecht zur vertikalen Führungsbahn dieser Längsschiene ausgerichtet. Außerdem wird an die vertikale Führungsbahn der Querschiene ein weiterer Spiegel geklemmt, der etwas über die Oberkante der Querschiene hinausragt. Die Winkellage dieser beiden Spiegel zueinander, die mit dem Autokollimationsfernrohr vermessen wird, gibt die Abweichung vom rechten Winkel an.

4.3 Justierung des Gitters

Alle Schritte, die zur Justierung des Gitters erforderlich sind, werden vorgenommen, wenn der Gitterhalter auf der H-förmigen Längsschiene steht. Dort wird zunächst der Gitterwagen durch Einstellen seiner exzentrischen Achsen horizontal gestellt. Dann wird die vertikale Drehachse des Gitterhalters genau ins Lot gebracht. Dazu befestigt man die Libelle einer Wasserwaage auf der Querleiste (4/20, 5/20) oberhalb des Gitters und verstellt die Drehachse mit Hilfe zweier Schrauben (4/7, 5/7) solange, bis während einer vollen Umdrehung des Gitters um 360° die Libelle immer den gleichen Wert anzeigt.

Der neben dem Gitter angebrachte Justierspiegel wird so ausgerichtet, daß seine Normale genau in Querrichtung zeigt. Dazu setzt man den in einer Gußfassung montierten Planspiegel auf die Querschiene und richtet ihn genau senkrecht zu

deren vertikalen Führungsbahn aus. Dann stellt man (mit Hilfe des Autokollimationsfernrohres) den Justierspiegel dazu parallel und hat ihn so auf Grund der Justierung der Querschiene in die gewünschte Lage gebracht. Steht die Querschiene nicht genau rechtwinklig zur Längsschiene, so läßt sich dies bei der Einstellung des Justierspiegels berücksichtigen.

Man stellt die Gitterstriche so, daß sie die von Gitteroberfläche und Fokalebene gebildete Schnittkurve senkrecht schneiden. Dazu wird, wie in der Arbeit von Feser (F71) angegeben, mittels eines Lasers die Gitteroberfläche beleuchtet. Stehen die Gitterstriche nicht senkrecht, so treffen beim Drehen des Gitters um die vertikale Achse (GV) die nullte sowie die beiden ersten Ordnungen des gebeugten Laserstrahles in drei verschiedenen Höhen auf einem neben dem Laser angebrachten Schirm auf. Man verstellt die beiden das Gittergehäuse tragenden Exzenter solange, bis alle drei gebeugten Strahlen in gleicher Höhe am Schirm ankommen.

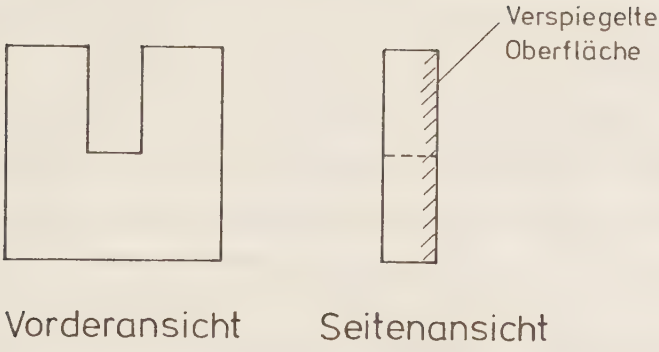
Es wird die Höhenlage der Fokalebene festgelegt. Dazu wird mit dem Höhenreißer am Austrittsspalt und in gleicher Höhe am Gitterhalter eine Marke so angebracht, daß sie die Höhenausdehnung dieser Teile näherungsweise halbiert.

Das Gitter wird bezüglich der Drehung um eine in Längsrichtung liegende Achse (und zwar um die Achse des Teils 5/14, die parallel zu GH liegt) justiert. Dazu werden zwei genau übereinanderliegende Punkte der Gitteroberfläche, die in gleichen Abständen über bzw. unter der Fokalebene liegen,

in den gleichen Abstand zum Interferenzmikroskop gebracht wie zwei in gleicher Höhe liegende Punkte auf dem Justierspiegel. Der untere Punkt der Gitteroberfläche wird durch Verstellen des unteren Schlittens (4/2), der obere durch Drehen eines Exzenters (4/15, 5/15) in den gewünschten Abstand gebracht. Dies ist mehrmals zu wiederholen, da die beiden Justierschritte nicht unabhängig von einander durchgeführt werden können.

Will man die Wellenlängen absolut messen, und soll bei einer Änderung des Einfallswinkels und der damit erforderlichen Drehung des Gitters keine Neuvermessung der Lage des Gitters bzgl. des Austrittsspaltes nötig sein, dann muß man die vertikale geometrische Drehachse des Gitterhalters genau in die Gitteroberfläche bringen. Dazu wird eine Spiegelanordnung[+] verwendet, die aus zwei einseitig verspiegelten Glasplatten der in Abb. 11 oben dargestellten Form besteht. Diese sind mit ihren spiegelnden Flächen gegenläufig so zusammengeklebt, daß in der Mitte die Kanten bündig übereinanderliegen (Abb. 11 unten). Man erhält somit zwei um 180° versetzte spiegelnde Flächen, die sich genau in einer Ebene befinden. Dieser Doppelspiegel wird auf der vertikalen Drehachse des Gitterhalters befestigt und kann mit Hilfe des Interferenzmikroskops so justiert werden, daß die geometrische Drehachse durch beide Spiegelflächen läuft. Auf diese Weise kann man die Lage der Drehachse bestimmen und sie nach Entfernung des Doppel-

[+] Hersteller: Fa. B. Halle, Berlin



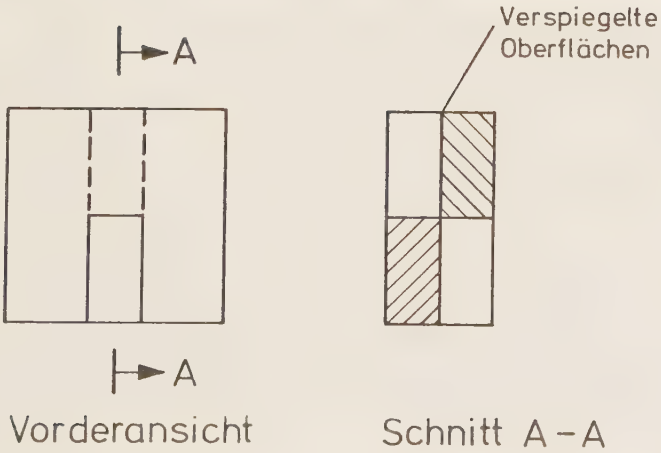


Abb. 11: Oben: U-förmiger Spiegel
Unten: Aus zwei U-förmigen Spiegeln bestehende Anordnung

spiegels mit Hilfe des Interferenzmikroskops durch Verstellen des oberen Schlittens (4/12, 5/12) in die Gitteroberfläche bringen.

Nun kann der Drehwinkel des Gitters bzgl. der vertikalen Achse des Gitterhalters eingestellt werden. Dazu wird zunächst das Gitter (oder genauer die horizontale Tangente an dem Schnittpunkt der Drehachse mit der Gitteroberfläche) parallel zur Längsrichtung gestellt und zwar geschieht das dadurch, daß zwei in gleicher Höhe liegende Punkte der Gitteroberfläche, die sich im gleichen Abstand links und rechts der Gitterachse befinden, in die gleiche Entfernung zum Mikroskop gebracht werden. Dann wird auf der Querleiste (4/20, 5/20) über dem Gitter ein Spiegel angebracht, dessen Lage mit dem Autokollimationsfernrohr vermessen werden kann. Da der Meßbereich des Autokollimationsfernrohres 30 Winkelminuten umfaßt, erfolgt die Einstellung des Drehwinkels so, daß wechselweise der Spiegel (und damit das Gitter) und das Autokollimationsfernrohr um einen Winkel von ca. 29 Minuten gedreht werden, bis der gewünschte Einfallswinkel erreicht ist. Nach Einstellung des Winkels bzgl. einer Drehung um die vertikale Achse (GV) wird die Stellung des Gitters bzgl. der Kippung um die in Längsrichtung liegende Achse (parallel zu GH) noch einmal kontrolliert.

4.4 Justierung des Austrittsspaltes

Außerhalb des Spektrometers werden die Backen des Austrittsspaltes bereits so gebogen, daß sie den erforderlichen Krümmungsradius aufweisen. Der auf die Querschiene gestellte Detektorwagen wird mit Hilfe einer Wasserwaage durch Einstellen der die Tragrollen haltenden Exzenter horizontiert. Die vertikale Achse des Austrittsspalthalters wird wie beim Gitterhalter mit Hilfe einer Libelle senkrecht zur Fokalebene gestellt. Nun können die beiden Spaltbacken angebracht und justiert werden (Beschreibung siehe G80).

4.5 Justierung des Eintrittsspaltes

Die Krümmungsradien der beiden Backen des Eintrittsspaltes sowie deren Abstand voneinander werden wie beim Austrittsspalt vermessen. Unter optischer Kontrolle wird der Eintrittsspalt genau vor die Mitte des Diffusionsspaltes gesetzt. Bevor Diffusionsspalt und Eintrittsspalt in die sie tragende Platte eingesetzt werden, wird diese mit Hilfe eines planparallelen Spiegels[+] (und unter Verwendung des Autokollimationsfernrohres, des in der Gußfassung montierten Spiegels und der Justierleiste) senkrecht zur Längsrichtung gestellt.

[+] Hersteller: Fa. Leitz, Wetzlar

Nach den im nächsten Kapitel angegebenen Justierschritten erfolgt das Vertikalstellen des Eintrittsspaltes (oder genauer der Tangente am Eintrittsspalt im Schnittpunkt mit der Fokalebene) auf röntgenoptischem Wege:
Es wird der Eintrittsspalt so gedreht, daß die Halbwertsbreite der nullten Ordnung minimal wird.

4.6 Absolutbestimmung der Wellenlängen

4.6.1 Erläuterung des Verfahrens

Für die Absolutbestimmung der Wellenlängen genügt es, die Betrachtung auf die Fokalebene zu beschränken.

Es wird zunächst die räumliche Lage der Schnittpunkte von Eintritts- und Austrittsspalt mit der Fokalebene (unter der Annahme unendlich kleiner Spaltbreiten) und eines in der Fokalebene liegenden Punktes der Gitteroberfläche betrachtet (Siehe Abb. 12).

φ und ψ sind Winkel, die die Verbindungslinien zwischen dem betrachteten Gitterpunkt und dem Eintritts- bzw. Austrittsspalt mit der (horizontalen) Tangente an die Gitteroberfläche im betrachteten Gitterpunkt bilden. Die Wellenlänge λ berechnet sich bei gegebener Gitterkonstante a_o nach Formel (3.3):

$$\lambda = \frac{a_o}{n} (\cos\varphi - \cos\psi)$$

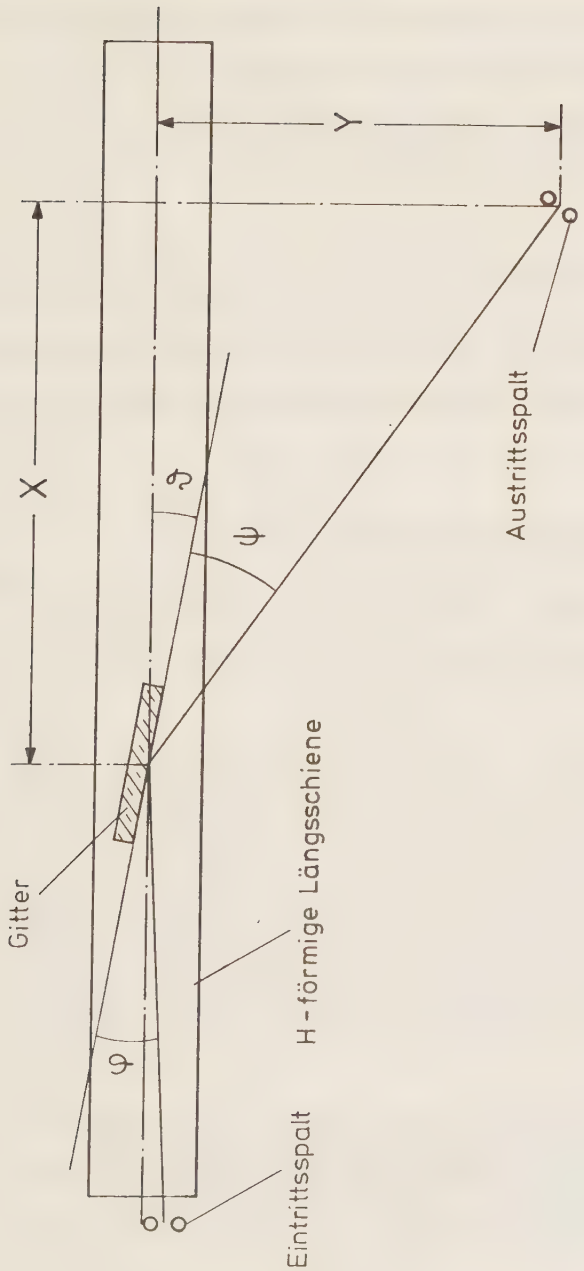


Abb. 12: Schema zur Absolutbestimmung der Wellenlängen

Die Strahlen gleicher Wellenlänge, die vom Eintrittsspalt auf einen anderen Punkt des Gitters fallen, werden wegen der durch die Krümmung der Gitteroberfläche gegebenen Fokussierungseigenschaften ebenfalls auf den Austrittsspalt abgebildet.

Es ist für die Bestimmung der Wellenlänge gleichgültig, welchen Punkt der Gitteroberfläche man betrachtet, solange die Änderung der effektiven Gitterkonstante bei der Entfernung vom Gittermittelpunkt vernachlässigbar klein ist[+].

4.6.2 Durchführung des Verfahrens

Bei dem beschriebenen Verfahren wird als ausgezeichneter Punkt der Gitteroberfläche der Berührungspunkt mit der vertikalen Achse des Gitters ausgewählt.

Es werden nacheinander dieser Punkt und der Scheitel einer Spaltbacke des Austrittsspaltes in den gleichen Abstand vor das Mikroskop gebracht und jeweils die Anzeige des Längenmeßsystems für die x-Achse abgelesen. Dabei ist der Gitterwagen an die Querschiene gekoppelt, und man kann aus den beiden Längenangaben den Abstand zwischen den beiden betrachteten Punkten berechnen. Es wird auch die Anzeige des Län-

---

[+] Der Abstand der Gitterstriche, der in der Gittermitte 1/1200 mm beträgt, reduziert sich bei einem Gitter von 11,573 m Radius in einer Entfernung von 50 mm vom Gittermittelpunkt auf 1/1199,9888 mm. Die relative Abweichung beträgt also 10^{-5}.

genmeßsystems für die y-Achse abgelesen, wenn sich der Austrittsspalt im vorgegebenen Abstand zum Mikroskop befindet.

Nun wird das Gitter auf der Längsschiene solange verfahren, bis der Eintrittsspalt auf dem Rowlandkreis liegt. Mittels zweier Zwingen wird der Gitterwagen festgeklemmt. Es wird noch einmal die Anzeige des Längenmeßsystems für die x-Achse abgelesen und dann die Kopplung zwischen Gitterwagen und Querschiene gelöst. Man kann jetzt die Zähler der beiden Längenmeßsysteme so einstellen, daß sie direkt die Koordinaten des Austrittsspaltes bzgl. eines Achsensystems anzeigen, dessen Nullpunkt in der Gitterachse, d.h. im betrachteten Punkt der Gitteroberfläche, liegt und dessen Achsenlage durch die Längenmeßsysteme vorgegeben ist.

Der Ausfallswinkel ergibt sich aus den Koordinaten x und y des Austrittsspaltes und aus dem Drehwinkel ϑ des Gitters gegenüber der Längsrichtung. Den Einfallswinkel erhält man durch Vermessung des Ausfallswinkels in nullter Ordnung, da in diesem Falle beide Winkel gleich sind. Aus der Gitterkonstante, dem Einfalls- und dem Ausfallswinkel läßt sich die Wellenlänge absolut berechnen. Die Berechnung des Ausfallswinkels setzt eine genaue Kenntnis des Drehwinkels ϑ voraus. Diesen kann man nachprüfen, indem man eine Linie in 1. und 2. Ordnung mißt.

Ist der Eintrittsspalt, wie für eine spätere Ausbaustufe vorgesehen, auf der H-förmigen Längsschiene angebracht, so kann man ihn mit Hilfe des Interferenzmikroskops so positionieren,

daß die Verbindungslinie Eintrittsspalt - Gitterdrehachse genau in Längsrichtung zeigt, der Einfallswinkel also gleich dem Drehwinkel ϑ ist. Die Vermessung der nullten Ordnung ist zur Bestimmung des Einfallswinkels dann nicht mehr notwendig.

5. Untersuchungen

5.1 C K-Emissionsspektrum von festem Benzol

5.1.1 Zielsetzung der Messung

Die Elektronenstruktur von Benzol ist von großer Bedeutung für das Verständnis der aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen. Sie war deshalb schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Von mehreren Autoren wurde das C K-Emissionsspektrum von Benzol aufgenommen (ME68, WGNN73, KNM76, T78). Die Arbeit von Tegeler (T78), in der unter Verwendung der Synchrotronstrahlung das in Fluoreszenz angeregte C K-Emissionsspektrum von festem Benzol mit einem Gitterspektrographen vermessen wurde, brachte erhebliche Fortschritte gegenüber früheren Messungen. Die von ihm erzielten Ergebnisse stimmen mit photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen (XPS-Messung: RPV77; UPS-Messung: DE74) überein.

Es wurde das C K-Emissionsspektrum von festem Benzol noch einmal aufgenommen, um durch den Vergleich mit der Messung von Tegeler folgende Fragen zu klären:

- Vor den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen gab es keinen sicheren experimentellen Beleg dafür, daß mit Hilfe einer konventionellen Röntgenröhre auch im ultraweichen Gebiet Röntgenspektren in Fluoreszenz mit aus-

reichender Intensität angeregt werden können. Es interessierte deshalb besonders, ob die eingangs gemachten Überlegungen zur Intensität des Bremskontinuums im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen zutreffen.

- Nicht nur bei der Anregung durch Elektronen tritt eine Zersetzung der zu untersuchenden Substanzen auf sondern, wenngleich in geringerem Maße, auch bei der Anregung mit elektromagnetischer Strahlung. Es war eine weitere Frage, ob sich die Proben bei der Anregung mit der Strahlung einer konventionellen Röntgenröhre in gleicher Weise zersetzen wie bei den Untersuchungen mit der Synchrotronstrahlung.

- In der vorliegenden Arbeit wurden die Photonenenergien der Spektren allein aus den Parametern des Spektrometers bestimmt; es wurden für die Eichung keine Referenzlinien benutzt. Es war deshalb von Interesse, ob die so gewonnenen Energielagen mit den Ergebnissen anderer Autoren übereinstimmen.

- Das Auflösungsvermögen des für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten Spektrometers war bei der Messung des C-Spektrums von Benzol etwa um den Faktor vier größer als das Auflösungsvermögen des von Tegeler verwendeten Spektrometers. Es war deshalb nicht auszuschließen, daß noch mehr Strukturen bei diesem Spektrum zu sehen sein würden und damit noch mehr Information über die Elektronenstruktur von Benzol gewonnen werden könnte.

5.1.2 Versuchsbedingungen

Das Spektrum wurde unter einem Einfallswinkel von 87,6332° aufgenommen. Die Breite von Eintritts- und Austrittsspalt betrug je 0,022 mm, woraus sich bei dem während der vorliegenden Untersuchungen verwendeten Gitter nach Formel (3.2) für 280 eV Photonenenergie ein Auflösungsvermögen von 0,12 eV in 1. Ordnung errechnet. Zur Ermittlung des tatsächlichen Auflösungsvermögen wurde die Halbwertsbreite der Linie nullter Ordnung vermessen. Sie betrug 0,0043°, was bei 280 eV Photonenenergie 0,166 eV entspricht. Da die Halbwertsbreite der Linie nullter Ordnung breiter ist als die der Linie 1. Ordnung (G79), kann man davon ausgehen, daß das rechnerische Auflösungsvermögen weitgehend erreicht wurde.

Es wurde das flüssige Benzol[+] vom Vorratsbehälter über mehrere Ventile (2 Ventile mit KEL-Dichtung und ein Ganzmetallventil) und Ganzmetalleitungen in die evakuierte Probenkammer eingelassen. Der Probenhalter war dabei mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Substanz wurde solange eingelassen, bis der Probenhalter sichtbar mit einer weißen Schicht überzogen war.

Nach dem Auffrieren wurde die Probenkammer von einer Sorptionspumpe auf einen Druck von ca. 10^{-2} mbar evakuiert, dann das Ventil zur Röhre geöffnet und der Probenkörper in den Strahlengang gefahren. Mit den an der Röhre angeschlossenen Pumpen (Turbomolekularpumpstand und Kühlfalle) wurde ein Druck

---

[+] Lieferfirma: E. Merck, Darmstadt,
Reinheit: Benzol zur Analyse, Gehalt (GC): min. 99,7 %

von ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mbar erzeugt, bei dem die Messung stattfand. Das Spektrum wurde punktweise zwischen 263,519 eV und 285,583 eV mit einer Schrittweite von ca. 0,2 eV aufgenommen. Die Meßdauer an einem Meßpunkt betrug 60 Sekunden; für die Aufnahme eines ganzen Spektrums waren ca. 2 Stunden reine Meßzeit erforderlich.

Das Spektrum wurde viermal vermessen. Dabei wurde die erste Messung bei einer Röhrenleistung von 6 kV x 2 A, die zweite und dritte Messung bei 6 kV x 2,5 A und die vierte Messung bei 6 kV x 3 A durchgeführt. Die Probe wurde nur einmal erneuert und zwar nach der zweiten Messung.

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 13 ist unter das von Tegeler gemessene C K-Emissionsspektrum von festem Benzol das in der vorliegenden Arbeit durch die Addition der Impulszahlen der vier Einzelmessungen gewonnene Spektrum gezeichnet.

Mit diesem Spektrum ist der Beweis geliefert, daß man mit der Strahlung einer Röntgenröhre auch im ultraweichen Gebiet Röntgenspektren in Fluoreszenz anregen und hochaufgelöst vermessen kann.

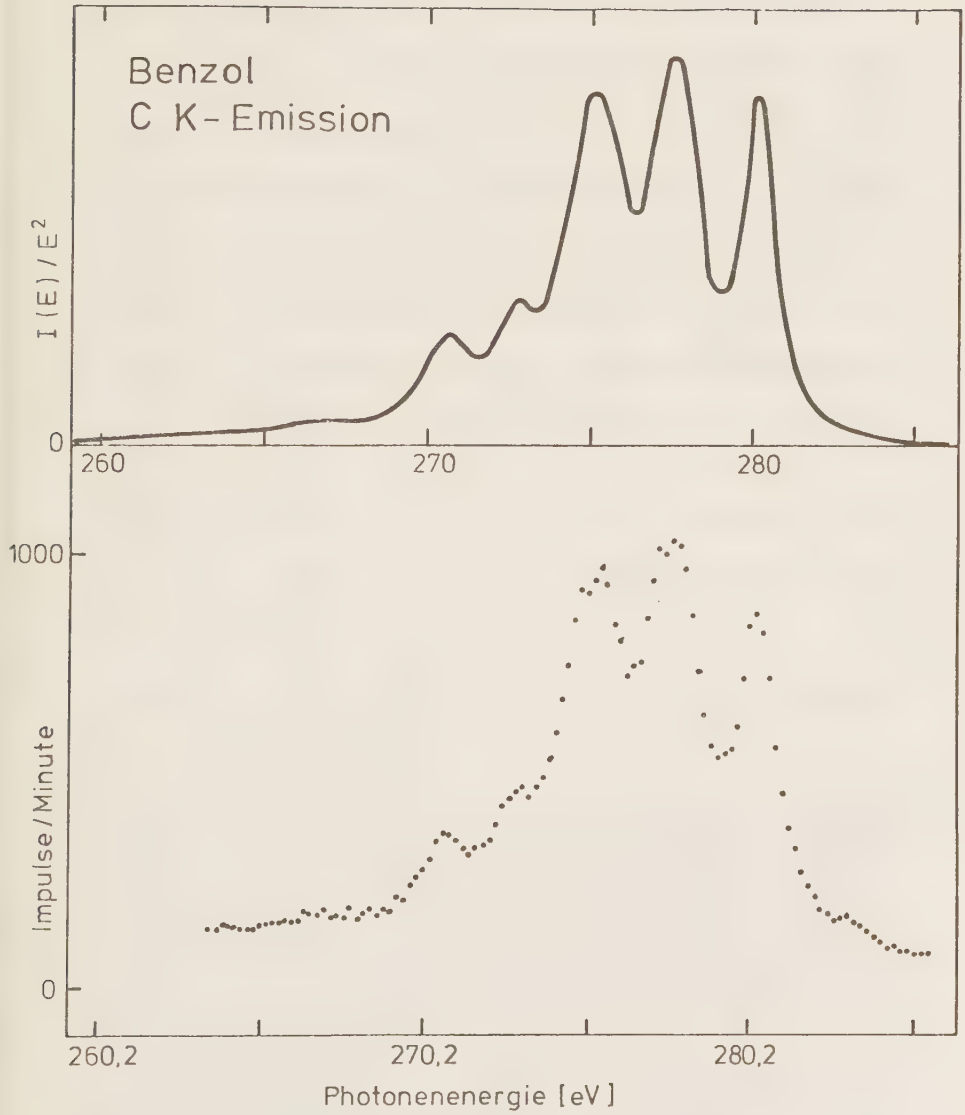


Abb. 13: C K-Emissionsspektrum von festem Benzol
Oben: Messung von Tegeler (T78)
Unten: Eigene Messung

5.1.3.1 Intensitätsvergleich

Es ist jetzt möglich, Aussagen über die Richtigkeit der im Rahmen dieser Arbeit angestellten Überlegungen zur Intensität der Bremsstrahlung zu gewinnen. Tegeler gibt in seiner Arbeit an, mit welcher Impulsrate sich das Benzolspektrum vermessen ließ. Da auch die Intensität und spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung, die er zur Anregung benützte, bekannt ist, läßt sich aus der Impulsrate, mit der in dieser Arbeit das Benzolspektrum aufgenommen wurde, abschätzen, wie hoch die Intensität der Röntgenstrahlung war, die von der Anode auf die Probe fiel.

Diese Abschätzung kann man mit Hilfe der beiden Beziehungen

$$I_Z^S = I_{500}^S \cdot F_I^S \cdot F_G^S \qquad (5.1)$$

$$I_Z^R = I_{500}^R \cdot F_I^R \cdot F_G^R \qquad (5.2)$$

durchführen (vergleiche auch F71). Gleichung (5.1) bezieht sich auf das Experiment mit der Synchrotronstrahlung (daher der hochgestellte Index S), Gleichung (5.2) enthält die entsprechenden Größen aus der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung (hochgestellter Index R). I_Z^i (i = S,R) ist die Zahl der vom Detektor im Maximum des Spektrums registrierten Impulse, I_{500}^i die Zahl der im Energieintervall zwischen 500 eV und 501 eV liegenden Photonen, die pro Sekunde auf eine Probe der Fläche 10 x 5 mm^2 treffen. Das Produkt $I_{500}^i F_I^i$ gibt die Zahl der Photonen an, die von dieser Probe emittiert werden. F_G^i ist eine zur Lichtstärke des Spektrometers proportionale Größe.

Zur Anregung des C K-Spektrums kann im wesentlichen nur Strahlung beitragen, deren Photonenenergie zwischen der Ionisierungsenergie des C K-Niveaus und etwa dem dreifachen dieser Energie, also zwischen ca. 280 eV und ca. 840 eV liegt (siehe B57, S. 256). Da der Intensitätsverlauf der Bremsstrahlung (vermutlich) ähnlich dem der Synchrotronstrahlung ist (siehe Abb.1), kann man das Verhältnis der Intensitäten der bei den beiden Experimenten auf die Probe fallenden Strahlung von 500 eV Photonenenergie gleich dem der Intensitäten der gesamten für die Anregung in Frage kommenden Strahlung und darüber hinaus gleich dem der Intensitäten der von den Proben abgestrahlten sekundären Strahlung setzen. Man kann also schreiben: $F_I^S = F_I^R$

Damit lassen sich die Gleichungen (5.1) und (5.2) zusammenfassen und zu der Beziehung

$$I_{500}^R = I_{500}^S \frac{I_Z^R}{I_Z^S} \frac{F_G^S}{F_G^R} \qquad (5.3)$$

umformen. Bei der Messung mit der Synchrotronstrahlung wurden bei etwa 2 GeV Elektronenenergie und 150 mA Strom vom Detektor im Maximum ca. 1500 Impulse pro Minute registriert (T77, vergleiche auch T78). Auf die Probe der Fläche 10 x 5 mm^2 trafen ca. 6 x 10^{11} Photonen pro Sekunde und Elektronenvolt (bei 500 eV Photonenenergie). In der vorliegenden Arbeit wurde die Messung mit einem Spektrometer durchgeführt, das, wie in Anhang 1 dargelegt wird, bei einem um etwa den Faktor 4 größerem Auflösungsvermögen etwa um den Faktor 3,35

lichtstärker war als das von Tegeler verwendete. Es wurden bei einer Röhrenleistung von 6 kV x 3 A ca. 1200 Impulse pro Minute gezählt. Setzt man diese Werte in Gleichung (5.3) ein, so erhält man:

$I^{R}_{500} = 1{,}4 \times 10^{11}$ Photonen/(Sekunde x eV)

Die so ermittelte Strahlungsintensität der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kupferanode ist, wie Abb. 1 zeigt, um etwa den Faktor 3,5 kleiner als die für eine Goldanode berechnete. Dabei muß man jedoch folgendes berücksichtigen:

1.) Bei der Berechnung der Strahlungsintensität der Goldanode wurde für den Abstand zwischen Brennfleck und Probe ein Wert von 12 mm angenommen. Dieser Abstand betrug ca. 30 mm, d.h. die Strahlung wurde nur in einem um den Faktor $(30/12)^2 = 6{,}25$ kleineren Raumwinkel genutzt.

2.) Nach Formel (2.5) wächst die Intensität der in der Anode erzeugten Bremsstrahlung linear mit der Ordnungszahl. Das bewirkt bei Verwendung von Kupfer (Ordnungszahl: 29) statt Gold (Ordnungszahl: 79) als Anodenmaterial eine Verringerung der Intensität um den Faktor 79/29 = 2,7. Auf der Oberfläche der Kupferanode befand sich, aufgedampft vom Glühdraht, etwas Wolfram (Ordnungszahl: 74). Der Intensitätsabfall gegenüber einer Goldanode war deshalb vermutlich geringer.

3.) Bei einem Vergleich von Anoden verschiedenen Materials muß auch der Einfluß der Selbstabsorption, beschrieben durch

den nach Gleichung (2.6) zu berechnenden Faktor Q, berücksichtigt werden. Im Kupfer beträgt der Schwächungskoeffizient für 6 keV-Elektronen ca. $1{,}3 \times 10^5$ cm^{-1} + und der Absorptionskoeffizient für die Strahlung von 500 eV Photonenenergie größenordnungsmäßig 10^5 cm^{-1} ++, so daß sich für den Anteil der nicht vom Anodenmaterial absorbierten Strahlung der Faktor 0,57 ergibt, also in etwa der gleiche Wert wie bei der Goldanode.

Es läßt sich also mit dem Abstand zwischen Brennfleck und Probe sowie mit der Ordnungszahl des Anodenmaterials erklären, warum in der vorliegenden Arbeit die Beleuchtungsstärke der Probe geringer war als für den Fall der Verwendung einer Goldanode vorausgesagt. Dies bedeutet, daß die in Kapitel 2 gemachten Überlegungen zum Bremskontinuum zu richtigen Ergebnissen führen. Mit den angegebenen Formeln läßt sich die Intensität in der richtigen Größenordnung errechnen.

+ Dieser Wert beruht auf einer Extrapolation von Meßergebnissen der Elektroneneindringtiefen, die von Kanter und Sternglass (KS62) und von Holliday und Sternglass (HS59) für Elektronenenergien von 11,4 keV und 23,9 keV gewonnen wurden (geschätzte Genauigkeit: $1{,}3 \times 10^5 \pm 0{,}3 \times 10^5$ cm^{-1}).

++ Extrapolation der Messung von Kunz (K70)

5.1.3.2 Zersetzung der Probe

Tegeler beschreibt in seiner Arbeit, wie schnell sich das Benzol unter dem Einfluß der Synchrotronstrahlung zersetzt hat. Nach einer halben Stunde Meßzeit zeigte sich in seinen Aufnahmen bereits deutlich die Zersetzung der Probe. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnten dagegen auch nach vier Stunden Meßzeit keine vergleichbaren Veränderungen im Spektrum festgestellt werden. Auch dies ist ein erheblicher experimenteller Fortschritt.

5.1.3.3 Vergleich von Lage und Form der Spektren

Das in der vorliegenden Arbeit gewonnene Benzolspektrum ist gegenüber dem von Tegeler um 0,1 eV bis 0,2 eV zu höheren Photonenenergien verschoben. Diese Abweichung liegt im Rahmen der von Tegeler angegebenen Genauigkeit von $\pm$ 0,3 eV für die absolute Energielage.

Auch bezüglich der Form sind die beiden Spektren weitgehend identisch. Es sind deutlich drei stark ausgeprägte Maxima bei 275,25 eV, 277,75 eV und 280,35 eV sowie zwei Nebenmaxima bei 270,7 eV und 272,85 eV zu sehen[+]. Auch die von Tegeler bei 267,5 eV beobachtete Struktur deutet sich im vorliegenden Spektrum an.

[+] Das in der vorliegenden Arbeit gemessene Benzolspektrum wurde in fünf dispersionsförmige Linien unterschiedlicher Höhe und Halbwertsbreite zerlegt. Die dabei sich ergebenden Linienlagen werden hier zur Kennzeichnung der energetischen Lagen der Maxima benutzt.

Bei 282,2 eV wurde ein weiteres Nebenmaximum festgestellt, zu dem sich in den Ausführungen von Tegeler kein Hinweis findet. Betrachtet man in seiner Arbeit jedoch die Wiedergabe der Original-Meßpunkte genauer (Abb. 14 in T78), so kann man auch dort die wenn auch schwache Andeutung einer Struktur erkennen. Wie diese Struktur zu deuten ist - ob es sich z.B. um einen Doppelionisierungssatelliten (Zur Erläuterung siehe B57) oder um einen "Resonanzübergang" (WGNN72) handelt - kann gegenwärtig noch nicht beantwortet werden.

Die beiden in Fluoreszenz angeregten Benzolspektren stimmen angesichts der großen Unterschiede in der anregenden Strahlung und in den verwendeten Apparaturen bemerkenswert gut überein. Andererseits heben sie sich, wie aus der Zusammenstellung von Tegeler (T78) ersichtlich, deutlich ab von den wesentlich schwächer strukturierten Spektren, die mit Primäranregung gewonnen werden (ME68, KNM76) und sind so ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Fluoreszenzanregung bei Untersuchungen im ultraweichen Röntgengebiet.

5.2 O K-Emissionsspektrum von Eis

5.2.1 Einführung

Wasser in seinen verschiedenen Phasen ist Gegenstand einer sehr großen Anzahl von Untersuchungen. Während die Elektronenstruktur des freien H_2O-Moleküls schon eingehend erforscht wurde, findet die des Eises erst in letzterer Zeit zunehmendes Interesse. Da H_2O ein kleines Molekül mit relativ wenig Elek-

tronen ist, bietet es sich an, am Beispiel des Eises zu studieren, wie sich die Elektronenstruktur beim Einbau eines Moleküls in den Festkörperverband ändert.

5.2.2 Elektronenstruktur des freien H_2O-Moleküls

Die besetzten elektronischen Zustände des freien H_2O-Moleküls wurden u.a. von Siegbahn et al. (SNJH69, S74) mit Hilfe von XPS-Messungen[+], von Turner et al. (TBBB70) durch UPS-Messungen[+] und von Nordgren et al. (NWAN75) auf röntgenspektroskopischem Wege untersucht.

Die Photoelektronen- wie die Röntgenspektren zeigen linienhafte Strukturen. Die einzelnen Linien lassen sich den besetzten Molekülorbitalen zuordnen, die, wie man aus Symmetrieüberlegungen ableiten kann (siehe Anhang 2), folgende Charaktere aufweisen: $1a_1$, $2a_1$, $1b_2$, $3a_1$, $1b_1$
Dabei ist das $1a_1$-Orbital praktisch identisch mit dem atomaren 1s-Niveau des Sauerstoffs[++].

In Abb. 14 oben sind die Energielagen der Valenzorbitale eingetragen, die durch eine photoelektronische Messung von Siegbahn et al. (S74) gewonnen wurden. Die UPS-Messung von Turner et al. (TBBB70) ergibt mit einer Genauigkeit von 0,05 eV die gleichen Linienlagen.

[+] Man unterscheidet bei der Photoelektronenspektroskopie zwischen der Anregung mit Röntgenstrahlung (XPS) und der Anregung mit ultravioletter Strahlung (UPS).

[++] Es ist zu beachten, daß manche Autoren folgende Orbitalbezeichnungen (beginnend mit dem innersten Niveau) benutzen: O 1s, $1a_1$, $1b_2$, $2a_1$, $1b_1$

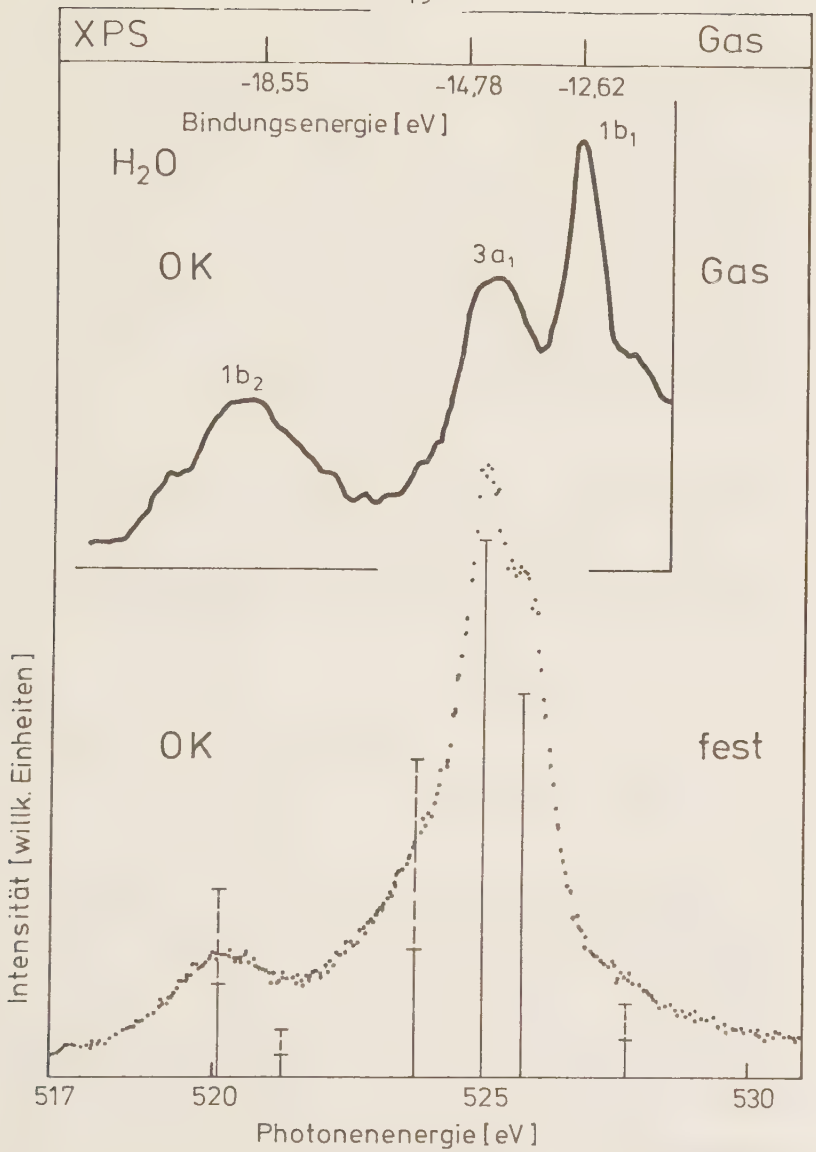


Abb. 14: Oben: Linienlagen des XP-Spektrums des freien H_2O-Moleküls (S74)

Mitte: O K-Emissionsspektrum des freien H_2O-Moleküls (NWAN75)
(Die Autoren geben folgende Linienlagen an:
$1b_2$: 520,44 eV; $3a_1$: 525,05 eV; $1b_1$: 526,81 eV)

Unten: O K-Emissionsspektrum von Eis
(Die senkrechten Striche stellen die Linien der Zerlegung dar. Die Länge eines durchgezogenen Striches gibt die Linienhöhe an, die Gesamtlänge eines Striches stellt das Produkt von Linienhöhe mal Linienbreite, normiert auf 1 eV Halbwertsbreite, dar.)

Darunter ist die Photometerkurve einer Aufnahme des O K-Spektrums (NWAN75) eingezeichnet, wobei die Energielage bezüglich der $1b_1$ - Linie an die photoelektronischen Messungen angepaßt wurde. Die Übereinstimmung ist gut. Die (relativ geringe) Abweichung der Lage der $3a_1$- und der $1b_2$ - Linie ist möglicherweise auf eine gegenüber den photoelektronischen Spektren veränderte Schwingungsstruktur zurückzuführen (NWAN75, siehe auch WNAN75).

Es gibt eine Reihe von theoretischen Arbeiten, in denen in mehr oder weniger guter Näherung die Elektronenstruktur des freien H_2O - Moleküls berechnet wurde. (Siehe SNJH69, PR73 und RR77 sowie Literaturhinweise in diesen Arbeiten).

Mit SCF-Rechnungen (z.B. NM68, PR73) lassen sich insbesondere die energetischen Abstände der Orbitale $1b_2$, $3a_1$ und $1b_1$ in guter Näherung - verglichen mit den photoelektronischen Messungen - erhalten.

Ein Test, wie gut die atomaren Anteile der Molekülorbitale errechnet werden, kann, was den O 2p - Anteil betrifft, das Röntgenemessionsspektrum sein (M70). Der Vergleich des von Nordgren et al. (NWAN75) gemessenen Spektrums mit der Theorie ist jedoch problematisch, da nicht sicher ist, wie gut die Photometerkurve die tatsächlichen Intensitätsverhältnisse wiedergibt.

5.2.3 Versuchsbedingungen bei der Aufnahme des O K-Spektrums von Eis

Über die beim Benzol beschriebene Einlaßvorrichtung wurde destilliertes Wasser auf den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probenträger aufgefroren. Das Eis war vermutlich entweder amorph oder bestand aus kleinen kubischen Kristalliten (S60). Eine sichere Aussage über die Kristallstruktur ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

Das Röntgenspektrum des Eises wurde bei einer Schrittweite von 0,05 eV im Bereich zwischen 514 eV und 535 eV mit einem Auflösungsvermögen von 0,25 eV in 2. Ordnung vermessen. Es ist in der unteren Hälfte von Abb. 14 dargestellt.

5.2.4 Vergleich der O K-Spektren von H_2O in der festen und gasförmigen Phase

Das O K-Spektrum des Eises besitzt ein Nebenmaximum bei 520,1 eV, ein Hauptmaximum bei 525,0 eV und eine Schulter bei 525,85 eV. Es bietet sich an, diese Strukturen mit der $1b_2$ -, der $3a_1$ - und der $1b_1$ - Linie im Gasspektrum zu korrelieren. Der Übergang in den Festkörper scheint zu bewirken, daß das $1b_1$ - Niveau um ca. 1,3 eV näher an das $3a_1$ - Niveau rückt, während das $1b_2$ - Niveau bzgl. der Energielage fast unverändert bleibt. Die Zunahme der relativen Intensität der mit dem $3a_1$ - Niveau korrelierten Struktur im Spektrum des Eises deutet darauf hin, daß der O p - Charakter des

$3a_1$ - Niveaus beim Übergang in den Festkörper beträchtlich gewachsen ist.

Das O K-Spektrum des Eises wurde, damit eine eingehendere Analyse möglich ist, in dispersionsförmige Linien unterschiedlicher Halbwertsbreite zerlegt. Diese Zerlegung ließ sich nur mit der Annahme, daß bei ca. 523,75 eV noch (mindestens) eine weitere Linie verborgen ist, befriedigend durchführen. Diese zusätzliche Struktur läßt sich keiner Linie im Gasspektrum zuordnen.

Die bei der Zerlegung sich ergebenden Linien höchster Intensität, die bei 525,0 eV und 525,85 eV liegen, haben eine Halbwertsbreite von 1,0 eV. Dies ist erstaunlich wenig; nach den bisher vorliegenden Arbeiten war eine größere Halbwertsbreite zu erwarten. Auf Grund einer elektronenspektroskopischen Messung von Siegbahn et al. (SNJH69) ergibt sich für das Anfangsniveau des Röntgenübergangs (O 1s) eine Breite von ca. 2 eV. Offensichtlich traten bei dieser Messung neben der apparativen Verbreiterung (die im obigen Wert schon berücksichtigt ist) noch andere Effekte auf, die zu einer Verbreiterung der Linie im Elektronenspektrum führten.

Erstaunlich ist die Halbwertsbreite im Röntgenspektrum des Eises auch angesichts der Halbwertsbreiten im Röntgenspektrum des freien H_2O - Moleküls. Die schmalste Linie ($1b_1$) im Gasspektrum hat ebenfalls eine Halbwertsbreite von 1,0 eV und dies, obwohl das Gasspektrum noch mit einem etwas größeren Auflösungsvermögen (0,17 eV) vermessen wurde.

Die Zerlegung des Röntgenspektrums des Eises ergibt auf der hochenergetischen Seite bei ca. 527,5 eV noch eine weitere ganz schwache Linie, die auch im Röntgenspektrum des freien H_2O - Moleküls beobachtet und als Satellit gedeutet wurde.

Im Röntgenspektrum des freien H_2O - Moleküls wurde keine Linie entdeckt, die auf den von der Symmetrie her erlaubten Elektronenübergang von $1a_1$ auf $2a_1$ zurückzuführen ist, im Festkörperspektrum wurde sie bei 506,5 eV beobachtet (in Abb. 14 nicht enthalten; Intensität größenordnungsmäßig 1 % der Intensität des Hauptmaximums). Ob dies ebenfalls auf eine Veränderung der Elektronenstruktur zurückzuführen ist oder nur auf eine höhere Nachweisempfindlichkeit der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur muß dahingestellt bleiben.

5.2.5 Vergleich des Röntgenspektrums von Eis mit photoelektronenspektroskopischen Messungen und theoretischen Untersuchungen

In Abb. 15 ist oben eine von Shibaguchi et al. (SOO77) durchgeführte XPS-Messung und darunter eine von Campbell et al. (CLRL79) durchgeführte UPS-Messung an Eis wiedergegeben. Zum Vergleich ist auch das Röntgenspektrum von Eis eingezeichnet. Die Spektren wurden in ihrer energetischen Lage bezüglich des niederenergetischen Maximums ($1b_2$-Struktur) angepaßt.

Die Unterschiede bei den photoelektronischen Messungen bezüglich der relativen Intensitäten lassen sich mit verschiedenen

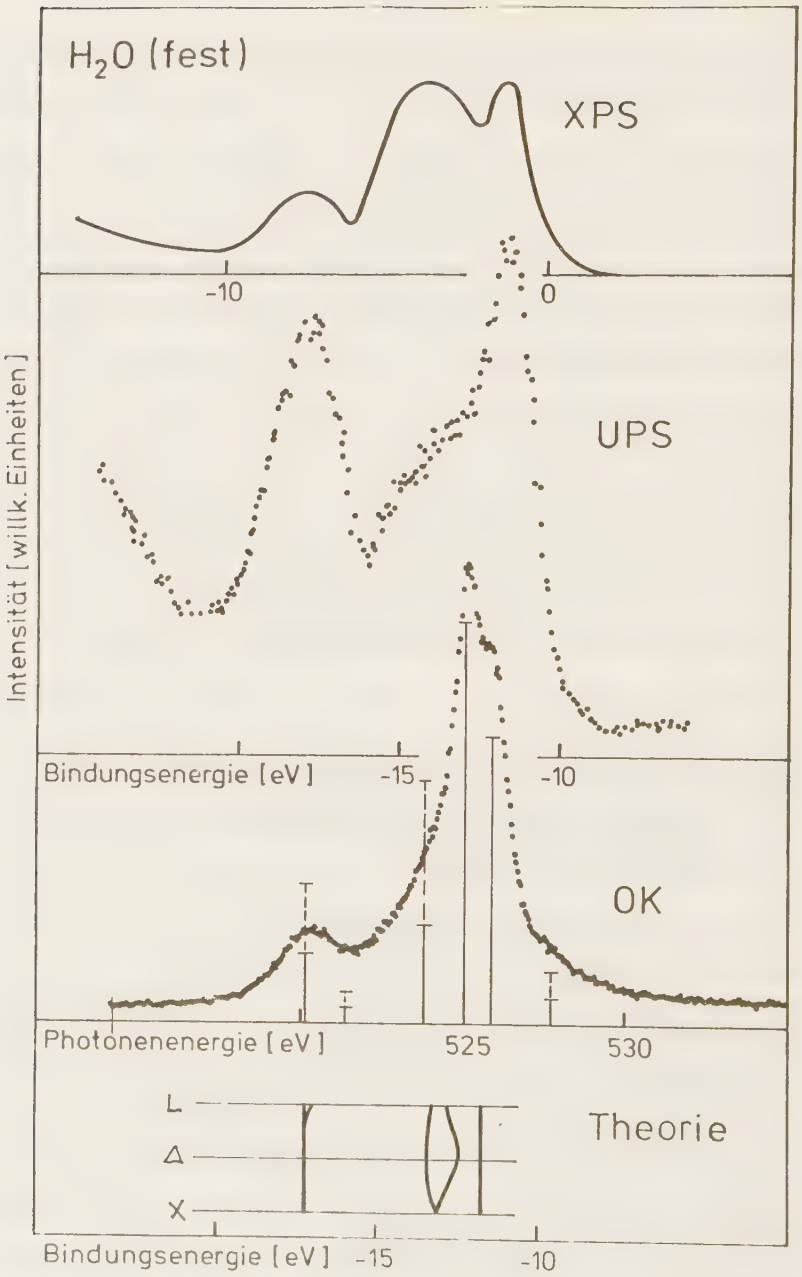


Abb. 15: O K-Emissionsspektrum von Eis zusammen mit XPS-Messung (S0077) und UPS-Messung (CLRL79) sowie den berechneten Energiebändern (RR77)

Anregungswahrscheinlichkeiten auf Grund der unterschiedlichen Photonenenergien der angeregten Strahlung deuten (siehe auch AC78).

In den photoelektronischen Messungen findet sich weder ein Hinweis auf das im Röntgenspektrum beobachtete Zusammenrücken von $1b_1$ - und $3a_1$ - Niveau noch auf das sich aus der Zerlegung des Röntgenspektrums ergebende 4. Niveau. In dieser Beziehung scheint ein Widerspruch zum Röntgenspektrum zu bestehen.

Dieser Widerspruch läßt sich jedoch möglicherweise lösen, wenn man berücksichtigt, daß das Röntgenspektrum, wie es nach Abb. 15 den Anschein hat, von wesentlich größerer Auflösung ist als die photoelektronischen Spektren, wenn man die unterschiedlichen Anregungswahrscheinlichkeiten für Röntgen- und Photoelektronenspektren in Betracht zieht, und wenn man Unterschiede von einigen Zehntel Elektronenvolt in der Energielage auf verschiedenartige Schwingungsstrukturen zurückführt. Der Autor hält es für möglich, daß die Schulter bei 525,85 eV im Röntgenspektrum das gleiche Niveau widerspiegelt wie in den Photoelektronenspektren das Maximum bei ca. -1,3 eV (XPS) bzw. -11.8 eV (UPS). Die im Röntgenspektrum enthaltenen Strukturen bei 525,0 eV und 523,75 eV wären demnach mit dem Maximum bei ca. -3,8 eV im XP-Spektrum bzw. der Schulter bei ca. -14,5 eV im UP-Spektrum zu korrelieren.

Über das Eis gibt es im Gegensatz zum freien H_2O - Molekül nur wenige theoretische Arbeiten. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Berücksichtigung der Lage der Wasser-

stoffkerne im Eisgitter Probleme mit sich bringt.

Ein Versuch diese Probleme zu überwinden wurde von Parravicini und Resca (PR73) gemacht. Die Kristallstruktur wurde durch das CIMS-Modell angenähert (CIMS ist Abkürzung für Cubic Ice Model Structure). Dabei wird angenommen, daß die H-Atome so angeordnet sind, daß die Molekülachsen beider in der Einheitszelle befindlichen Moleküle parallel sind (siehe Abb. 16). Mit diesem Modell erhält man die höchste Symmetrie, die bei kubischem Eis möglich ist. In Abb. 17 ist die Brillouin-Zone des CIMS dargestellt.

Die Energiebänder wurden von Parravicini und Resca (PR73) in der Näherung bei fester Bindung mit Hilfe der Blochsummen von Molekülorbitalen (molecular tight-binding approach) berechnet. In dieser Rechnung wurden zwar Molekülorbitale verwendet, die durch eine SCF-Rechnung erhalten wurden, die Bänderberechnung selbst stellt jedoch keine SCF-Rechnung dar. Diese Berechnungsmethode wurde von Resca und Resta (RR77) verbessert durch eine näherungsweise Berücksichtigung der Veränderungen, die beim Einbau der Moleküle in den Kristallverband an den Wellenfunktionen auftreten. Die so erhaltenen Energiebänder sind in Abb. 15 unten eingetragen. Ihre Energielage wurde bzgl. des $1b_2$-Niveaus an die Messungen angepaßt.

Die Übereinstimmung der Energiebänder mit der Lage der Strukturen im Röntgenspektrum ist erstaunlich gut. Die Rechnung ergibt, ähnlich wie die Messung, eine Verkleinerung des energetischen Abstandes zwischen der $1b_2$ - und der $1b_1$ - Struktur.

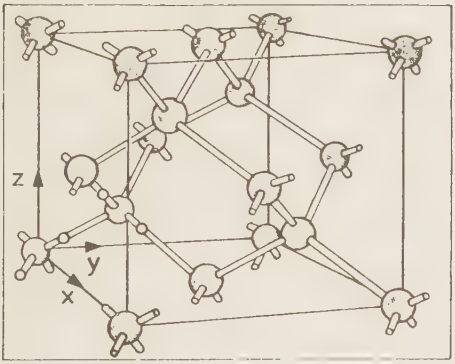


Abb. 16: Struktur von kubischem Eis (CIMS-Modell nach PR73)
Große Kreise: O-Atome
Kleine Kreise: H-Atome

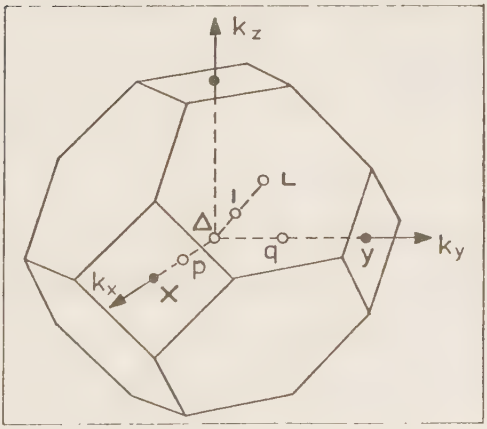


Abb. 17: Brillouinzone von kubischem Eis (CIMS-Modell nach PR73)

Die durch das Röntgenspektrum postulierte 4. Linie läßt sich möglicherweise mit der Aufspaltung des $3a_1$-Niveaus im Kristallfeld erklären.

Leider gibt es in dieser theoretischen Arbeit keine Angaben, die Aussagen über die Anteile von O p-Symmetrie in den Bändern und damit einen Vergleich mit den Intensitäten im Röntgenspektrum erlauben.

Es sei daher folgende Überlegung angestellt. Das $1b_1$-Orbital ist im freien H_2O - Molekül nichtbindend; es besitzt ein "einsames" Elektronenpaar und hat deshalb reinen O p-Charakter. Im Festkörper ist es jedoch bei der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt und enthält deshalb auch H-Funktionen. Sein O p-Charakter nimmt also beim Phasenübergang ab.

Mit dieser Plausibilitätsbetrachtung läßt sich jedoch nicht ganz verstehen, warum beim Übergang in den Festkörper der O p-Charakter im $3a_1$-Niveau relativ zu dem des $1b_1$-Niveau in diesem Maße wächst, wie es bei der oben vorgeschlagenen Zuordnung der Strukturen im Röntgenspektrum den Anschein hat. Es wäre deshalb begrüßenswert, wenn das hier gezeigte experimentelle Ergebnis zu theoretischen Arbeiten anregen könnte, die auch Aussagen über den O p-Charakter in den Festkörperniveaus erlauben.

5.3 O K- und C K-Emissionsspektrum von festem Methanol

5.3.1 Messung und Ergebnisse

Von Methanol (CH_3OH) erhält man zwei Röntgenspektren, das O K- und das C K-Spektrum. Sie spiegeln den p-Charakter der Valenzniveaus bzgl. des Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffatoms wider.

In der vorliegenden Arbeit wurde die zu untersuchende Substanz[+] in gleicher Weise wie Benzol (siehe Kap. 5.1) auf den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Halter aufgefroren.

Auf Grund der Temperatur des Probenhalters war die polykristalline Probe vermutlich von monokliner Struktur mit je zwei Molekülen in der Einheitszelle (W63).

Das O K-Spektrum wurde mit einer Schrittweite von 0,25 eV bei einer Auflösung von 0,5 eV in 1. Ordnung, das C K-Spektrum mit einer Schrittweite von 0,25 eV bei einer Auflösung von ca. 0,12 eV in 1. Ordnung vermessen.

Die gemessenen Spektren sind in Abb. 18 dargestellt. In dieser Darstellung sind auch die Linienlagen eines XP-Spektrums (SNJH69) von gasförmigem Methanol eingetragen - von festem Methanol sind dem Autor keine Photoelektronenspektren bekannt - und die Benennung der zugehörigen Orbitale angege-

---

[+] CH_3OH, Methanol zur Analyse, max. 0,01 % H_2O, Gehalt (GC): min 99,5 %, Lieferfirma: E. Merck, Darmstadt

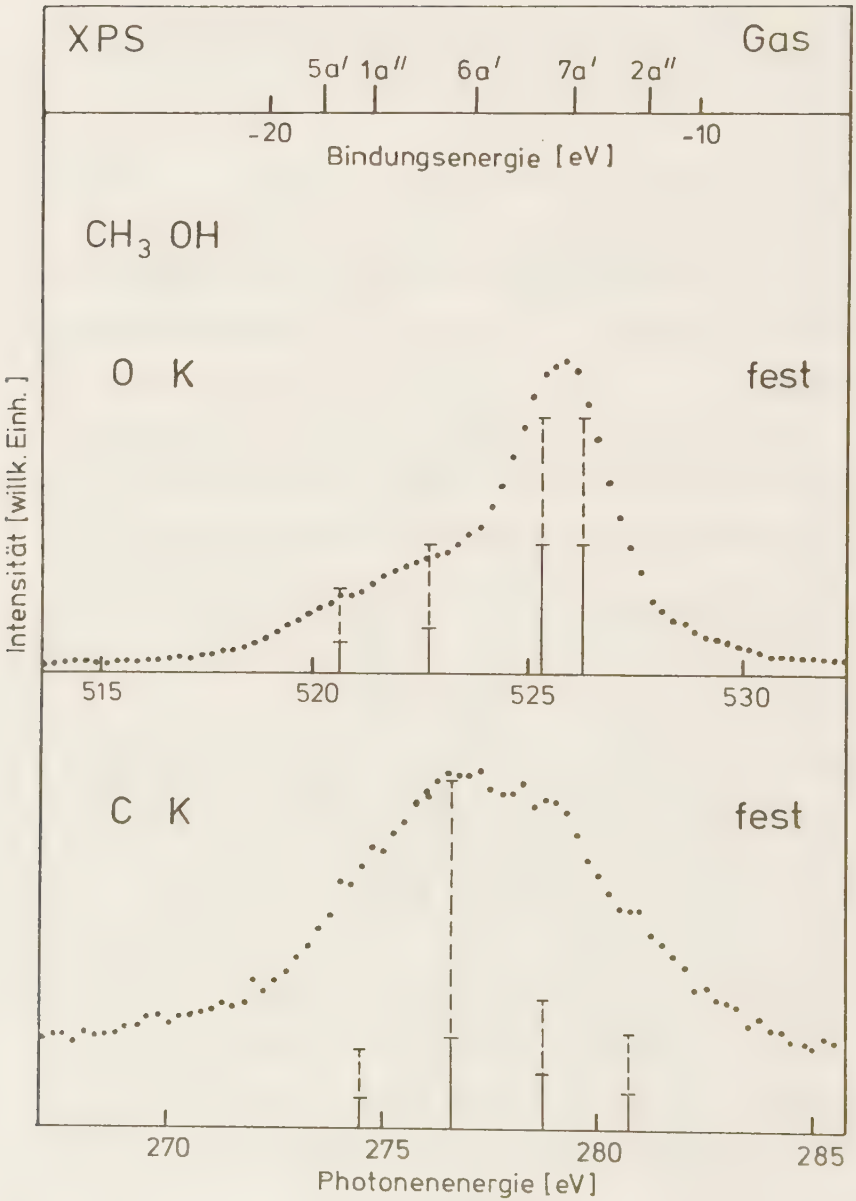


Abb. 18: O K- und C K-Emissionsspektrum von festem Methanol zusammen mit Linienlagen eines XP-Spektrums (SNJH69) von gasförmigem Methanol. Erläuterung zu den Strichen im O K- und C K-Spektrum siehe Abb. 14.

ben. Das CH_3OH-Molekül gehört zur Symmetriepunktgruppe C_s. Es hat folgende besetzte Orbitale (RK72):
1a' (≙ O 1s), 2a' (≙ C 1s), 3a', 4a', 5a', 1a'', 6a', 7a', 2a''.

Nach der oben zitierten XPS-Messung an gasförmigem Methanol (SNJH69) beträgt die Ionisierungsenergie des O 1s-Niveaus 538,9 eV und die des C 1s-Niveaus 292,3 eV; die Energiedifferenz zwischen den beiden innersten Niveaus ist also 246,6 eV. In Abb.18 wurden die beiden Röntgenspektren so übereinander gezeichnet, daß ihre Energieskalen genau um diesen Betrag gegeneinander verschoben sind.

Zur genauen Analyse wurden die Röntgenspektren in dispersionsförmige Linien unterschiedlicher Höhe und Halbwertsbreite zerlegt, deren Lage und Intensität in Abb. 18 durch senkrechte Striche dargestellt sind. (Die Länge des durchgezogenen Striches gibt die Linienhöhe an, die Gesamtlänge des Striches stellt das Produkt von Linienhöhe mal Linienbreite, normiert auf 1 eV Halbwertsbreite, dar.) Im einzelnen ergaben sich folgende Linienlagen:
O K-Spektrum: 520,62 eV; 522,72 eV; 525,23 eV; 526,28 eV
C K-Spektrum: 274,53 eV; 276,64 eV; 278,74 eV; 280,75 eV

5.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Diskussion der Methanolspektren muß sich in der vorliegenden Arbeit auf vier Anmerkungen beschränken.

1.) Die sich aus der Zerlegung der beiden Röntgenspektren ergebenden Linien liegen in Abb. 18 nicht übereinander. Mit der Annahme einer Energiedifferenz von 246,1 eV statt 246,6 eV zwischen den beiden Ausgangsniveaus der Röntgenspektren - was in Abb. 18 eine Verschiebung des O K-Spektrums um ca. 0,5 eV nach rechts bedeuten würde - lassen sich auf der niederenergetischen Seite die Linien zur Deckung bringen; auf der hochenergetischen Seite bleibt als Unterschied, daß beim O K-Spektrum der Abstand der beiden hochenergetischen Linien wesentlich geringer ist als beim C K-Spektrum. Bei dieser Betrachtung ist allerdings zu berücksichtigen, daß aus einer Zerlegung nicht immer in eindeutiger Weise auf die im Spektrum enthaltenen Linien geschlossen werden kann.

2.) Nach Robin und Kuebler (RK72) leiten sich die Molekülorbitale 2a'' und 7a' des gasförmigen Methanol weitgehend aus dem 2p-Orbital des Sauerstoffs her, während die Orbitale 1a'' und 5a' überwiegend auf das 1e-Orbital der Methylgruppe zurückzuführen sind. Die beiden hohen Linien im O K-Spektrum des festen Methanols sind deshalb wohl im Zusammenhang mit dem 2a'' - bzw. 7a' -Niveaus zu sehen, während die hohe und breite Linie bei ca. 276,6 eV im C K-Spektrum mit einem oder mehreren der Orbitale 6a', 1a'' und 5a' zu korrelieren ist.

3.) Bei festem Methanol bestehen zwischen den Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen, gebildet von den Wasserstoffkernen an den Hydroxylresten (P60), so daß möglicherweise, ähnlich wie bei H_2O, eine deutliche Änderung der Elektronenstruktur beim Übergang von der gasförmigen in die feste Phase auftritt. Dies kann der Grund sein, warum es gegenwärtig noch etwas schwierig ist, die Röntgenspektren von festem Methanol durch Vergleich mit photoelektronischen Messungen und theoretischen Untersuchungen, die nur an gasförmigem Methanol durchgeführt wurden, zu verstehen.

4.) Während der Aufnahme der Röntgenspektren von (vermutlich) monoklinem Methanol ergab sich ein Hinweis dafür, daß die Spektren von orthorhombischem Methanol (das man bei Temperaturen über 158 K erhalten kann (W63)) möglicherweise erheblich anders aussehen. Die Untersuchung dieser Unterschiede ist späteren Arbeiten vorbehalten, da sie einen Umbau des Probenhalters voraussetzt.

5.4 O K-Emissionsspektrum von festem Dioxan

Das O K-Spektrum von festem Dioxan[+] ist in Abb. 19 unten dargestellt. Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie das O K-Spektrum von Methanol aufgenommen. Die Zerlegung in dispersionsförmige Linien ergab folgende Linienlagen: 519,95 eV; 522 eV; 525,15 eV; 526,18 eV.
Dabei ist die erste Linie von sehr geringer Intensität.

In Abb. 19 sind zum Vergleich auch die O K-Spektren von festem H_2O und festem CH_3OH eingezeichnet. Man beachte, daß das H_2O-Spektrum mit höherer Auflösung (0,25 eV) als die beiden anderen Spektren (0,5 eV) aufgenommen wurde.

Bei allen drei Spektren ist, unabhängig von der Symmetrie der Moleküle, die Hauptstruktur aus zwei dispersionsförmigen Linien aufgebaut. Es bedarf weiterer Untersuchungen um zu klären, ob und wie dies mit dem Einfluß der Festkörperumgebung zusammenhängt.

[+] $C_4H_8O_2$, Dioxan reinst,
Gehalt (GC): 99 %,
Lieferfirma: E. Merck, Darmstadt

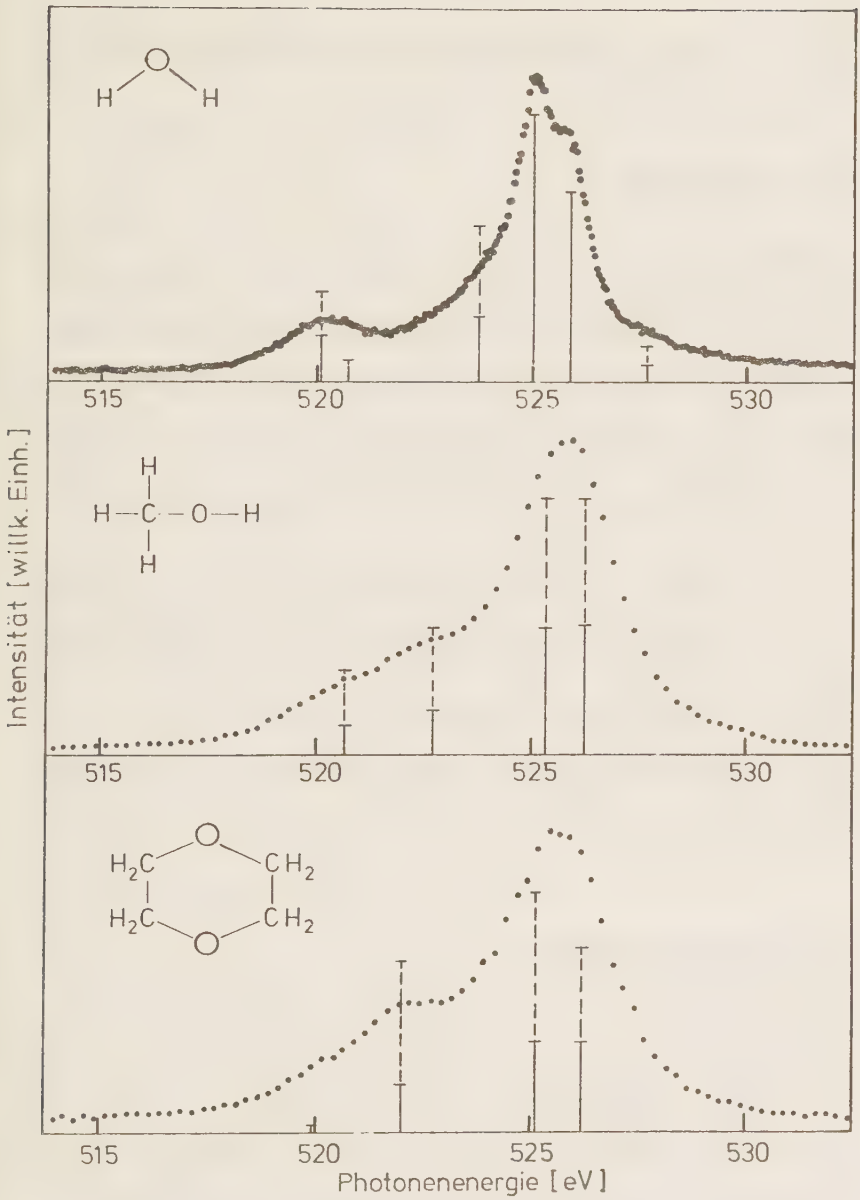


Abb. 19: O K-Spektren von H_2O, CH_3OH und $C_4H_8O_2$
(jeweils in der festen Phase vermessen)
Erläuterung zu den Strichen siehe Abb. 14

5.5 O K- und N K-Emissionsspektrum von Natriumcyanat

5.5.1 Einführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den ultraweichen Röntgenspektren von Molekülkristallen auch Spektren von Natriumcyanat (NaOCN) als einem Beispiel für Ionenkristalle untersucht. Dabei interessierte insbesondere die Elektronenstruktur des OCN^--Ions. Alle drei Röntgenspektren, die man von diesem Ion erhält, liegen im ultraweichen Gebiet - ein Grund, gerade dieses Ion zu untersuchen.

In einer Arbeit von McLean und Yoshimine (LY67) wurden nach dem SCF-Verfahren die Wellenfunktionen und Energieniveaus des OCN^--Ions bestimmt. Aus den Wellenfunktionen lassen sich die relativen Intensitäten der Röntgenspektren berechnen, so daß ein weitgehender Vergleich zwischen Theorie und Experiment möglich ist - ein weiterer Grund, das OCN^--Ion zu untersuchen.

5.5.2 Experimentelles

Die Substanz wurde in pulverisierter Form auf einen Träger aufgebracht, der an den Probenhalter geklemmt wurde. Die Spektren wurden punktweise mit einer Schrittweite von 0,2 eV vermessen. Das apparative Auflösungsvermögen betrug bei der Vermessung des O K-Spektrums 0,5 eV und bei der Aufnahme des N K-Spektrums 0,28 eV, jeweils in 1. Ordnung.

Die Gewinnung der Spektren war schwierig, weil sich die Substanz rasch zersetzte. An einer Probe konnte nur für kurze Zeit gemessen werden; dann mußte man sie erneuern. Zur Erzielung einer ausreichenden Statistik war die Vermessung einer ganzen Reihe von Proben erforderlich.

Es wurde zunächst an einer Probe ein Spektrum relativ rasch durchgefahren - Meßzeit je Meßpunkt nur ca. 10 sec. Dann wurde dieses Spektrum an der gleichen Probe noch ein zweites und eventuell ein drittes Mal vermessen und danach die Probe ausgewechselt. Dies wurde mehrmals wiederholt. Die jeweils zuerst bzw. nachfolgend gemessenen Spektren wurden getrennt aufaddiert. Aus dem Unterschied zwischen den bei verschiedenen Bestrahlungszeiten aufgenommenen Meßkurven konnte der Einfluß der Zersetzung auf die Spektren abgeschätzt werden.

Bei den ersten Aufnahmen des C K-Spektrums zeigte sich, daß dieses von wesentlich geringerer Intensität als die beiden anderen Spektren ist. Seine genaue Vermessung wäre sehr zeitaufwendig gewesen und konnte deshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden.

5.5.3 Ergebnisse

Die beiden in Abb. 20 gezeigten Spektren wurden bei einer mittleren Bestrahlungszeit von 6 min aufgenommen.

Eine Zerlegung[+] der Spektren in dispersionsförmige Linien ergibt die in Tab. 1 und Abb. 20 dargestellten Ergebnisse. Dabei ist die Existenz einer Struktur bei 388,47 eV im N K-Spektrum nicht gesichert.

Aus den bei längeren Bestrahlungszeiten gewonnenen Ergebnissen (sie sind in dieser Arbeit nicht explizit dargestellt) ergibt sich, daß die Linie bei 525,79 eV im O K-Spektrum und die Linie bei 391,84 eV im N K-Spektrum - zumindest weitgehend - auf ein Zersetzungsprodukt zurückzuführen sind. Außerdem zeigt sich, daß bei langer Bestrahlungsdauer im O K-Spektrum die Linie bei 520,18 eV etwas auf Kosten der Linie bei 521,19 eV zunimmt.

5.5.4 Intensitätsberechnung

Bei einem Röntgenübergang, bei dem Anfangs- und Endzustand durch die Gesamtwellenfunktionen ψ_a und ψ_b gekennzeichnet sind, gilt in der Dipolnäherung für die Intensität I der

---

[+] Für die Zerlegung der NaOCN-Spektren sei Dipl.-Phys. B. Foltz gedankt.

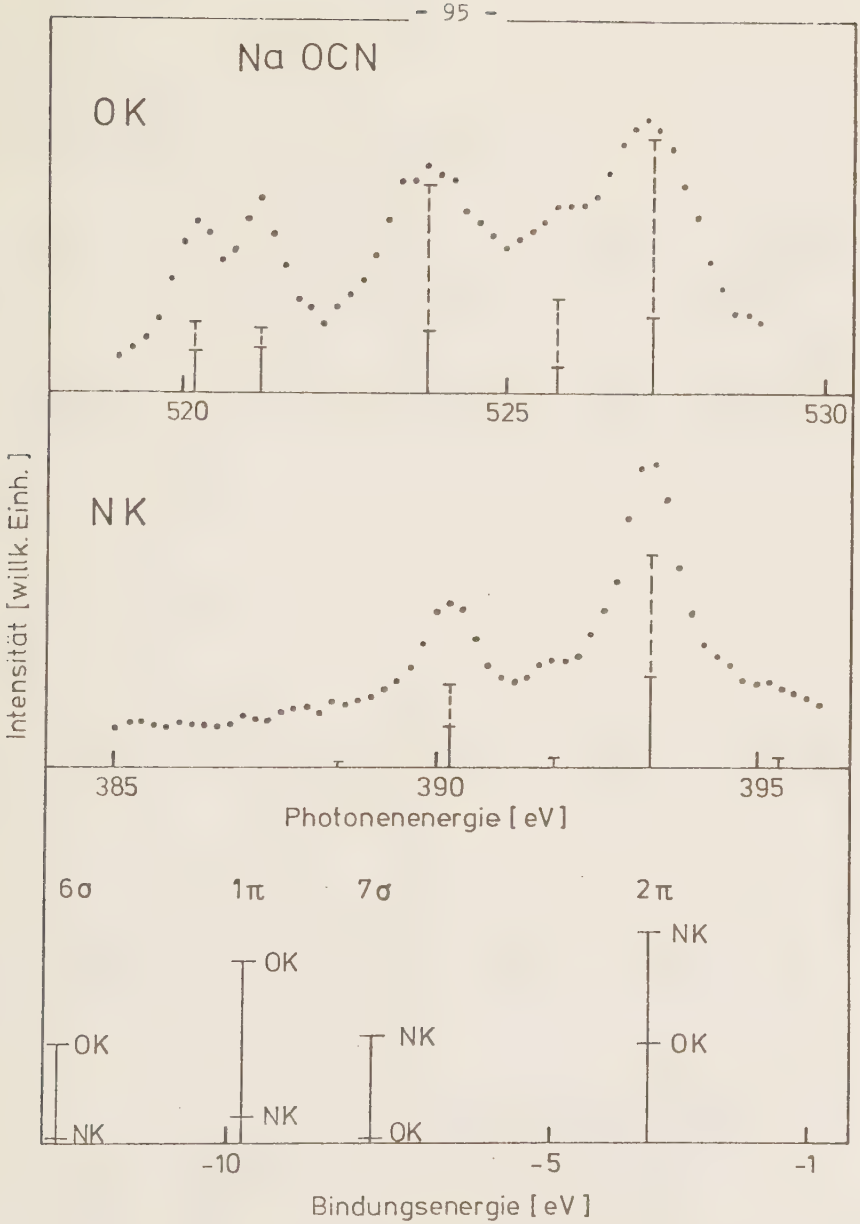


Abb. 20: Oben und Mitte: O K- und N K-Emissionsspektrum von NaOCN (Die senkrechten Striche stellen die Linien der Zerlegung dar. Die Länge eines durchgezogenen Striches gibt die Linienhöhe an, die Gesamtlänge eines Striches stellt das Produkt von Linienhöhe mal Linienbreite, normiert auf 0,5 eV Halbwertsbreite, dar.)
Unten: Berechnete relative Intensitäten im O K- und N K-Emissionsspektrum des OCN^--Ions (Wellenfunktionen und Energielagen der Orbitale nach LY67)

O K NaOCN

Linienlage [eV]	520,18	521,19	523,79	525,79	527,27
Halbwertsbreite [eV]	0,828	0,728	1,670	1,761	1,675
Intensität [Impulszahl]	809,9	861,4	1171,9	498,0	1447,0

N K NaOCN

Linienlage [eV]	388,47	390,19	391,84	393,33	395,37
Halbwertsbreite [eV]	1,075	1,024	0,698	1,155	1,175
Intensität [Impulszahl]	49,2	764,7	136,4	1744,2	105,4

Tab. 1 Ergebnisse der Zerlegung des O K-Emissionsspektrums (oben) und des N K-Emissionsspektrums (unten) von NaOCN

emittierten Strahlung (M70):

$$I \sim E^3 |\langle \psi_a | \sum_i e \vec{r}_i | \psi_b \rangle|^2 \qquad (5.4)$$

E ist die Photonenenergie, e die Elementarladung, $\vec{r}_i$ der Ort des i-ten Elektrons. Summiert wird über alle Elektronen[+].

Nähert man die Gesamtwellenfunktionen durch antisymmetrisierte Produkte von Einteilchen - Molekülorbitalen an, so kann man näherungsweise schreiben:

$$I \sim E^3 |\langle \varphi_a | e \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2 \qquad (5.5)$$

Dabei sind φ_a und φ_b die Molekülorbitale, zwischen denen der Elektronenübergang stattfindet[++].

[+] Zur Berechnung der Intensität in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung der Strahlung ist statt Formel (5.4) zu schreiben (S69):

$$I \sim E^3 |\langle \psi_a | \sum_i e \vec{r}_i \vec{n} | \psi_b \rangle|^2$$

Darin ist $\vec{n}$ der Einheitsvektor in Polarisationsrichtung.

[++] Genaugenommen wird die Gesamtwellenfunktion durch das antisymmetrisierte Produkt von Molekül-Spinorbitalen angenähert (R51). Zu jedem Molekülorbital $\varphi_K(\vec{r})$ bildet man entsprechend den zwei möglichen Spinstellungen die Molekül-Spinorbitale $\varphi_K(\vec{r})\alpha$ und $\varphi_K(\vec{r})\beta$, wobei gilt:

$$\langle \varphi_K | \varphi_i \rangle = \delta_{iK}; \quad \langle \alpha | \beta \rangle = 0; \quad \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

Unter antisymmetrisiertem Produkt versteht man die Funktion

$$\Phi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) = (n!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P \{ \varphi_K(\vec{r}_1)\alpha \, \varphi_L(\vec{r}_2)\beta \ldots \varphi_N(\vec{r}_n)\beta \}$$

Die Summe ist über alle Permutationen der Teilchenorte zu nehmen. n (=2N) ist die Zahl der Molekül-Spinorbitale.

Bei gegebenen Wellenfunktionen läßt sich somit die Intensitätsverteilung im Röntgenspektrum ausrechnen. Für das OCN^--Ion lagen diese, wie oben schon erwähnt, auf Grund einer Berechnung von McLean und Yoshimine vor (LY67). In der vorliegenden Arbeit wurden die sich daraus ergebenden Intensitätsverteilungen im O K-, N K- und C K-Spektrum berechnet. Bezüglich der Einzelheiten dieser Berechnung sei auf Anhang 3 verwiesen. In Tabelle 2 sind die berechneten Dipolmatrixelemente dargestellt. In Abb. 20 unten sind unter Verwendung der von McLean und Yoshimine (LY67) angegebenen Orbitalenergien die für das O K- und das N K-Spektrum berechneten Intensitäten eingetragen.

φ_b \ φ_a	1σ ($\hat{=}$ O 1s)	2σ ($\hat{=}$ N 1s)	3σ ($\hat{=}$ C 1s)
4σ	$0{,}1482 \cdot 10^{-3}$	$0{,}0030 \cdot 10^{-3}$	$0{,}3209 \cdot 10^{-3}$
5σ	$0{,}0009 \cdot 10^{-3}$	$0{,}2794 \cdot 10^{-3}$	$0{,}7574 \cdot 10^{-3}$
6σ	$1{,}9243 \cdot 10^{-3}$	$0{,}0071 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5834 \cdot 10^{-3}$
1π	$1{,}7644 \cdot 10^{-3}$	$0{,}2523 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2524 \cdot 10^{-3}$
7σ	$0{,}1149 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0572 \cdot 10^{-3}$	$0{,}8801 \cdot 10^{-3}$
2π	$0{,}9226 \cdot 10^{-3}$	$1{,}9490 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5499 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2: Dipolmatrixelemente $|D_{ab}|^2/e^2 = |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2$ für Röntgenübergänge im OCN^--Ion

5.5.5 Diskussion

Das OCN^--Ion ist linear. Folgende Orbitale, beginnend mit dem innersten, sind besetzt (LY67):
1σ ($\hat{=}$ O 1s), 2σ ($\hat{=}$ N 1s), 3σ ($\hat{=}$ C 1s), 4σ, 5σ, 6σ, 1π, 7σ, 2π
Die Linie bei 527,27 eV im O K-Spektrum und die Linie bei 393,33 eV im N K-Spektrum wurden dem 2π-Orbital zugeordnet (siehe Abb. 20). Dafür sprachen u.a. folgende Gründe:

- Nach der Rechnung liegt das 2π-Orbital ebenso wie die beiden betrachteten Linien auf der hochenergetischen Seite. Es läßt als einziges Orbital sowohl im N K- wie im O K-Spektrum relativ hohe Intensität erwarten.

- Bei der angenommenen Zuordnung liegt die Struktur, die im N K-Spektrum auf ein Zersetzungsprodukt zurückgeführt wird, genau unter der entsprechenden im O K-Spektrum.

Ausgehend von dieser Zuordnung muß man die Linie bei 390,19 eV in N K-Spektrum und die Linie bei 523,79 eV im O K-Spektrum auf zwei energetisch getrennte Energieniveaus im OCN^--Ion zurückführen. Auf Grund der Intensitätsberechnung bietet es sich an, die Linie im Stickstoffspektrum mit dem 7σ- und die Linie im Sauerstoffspektrum mit dem 1π-Niveau zu korrelieren.

Es bleibt bei dieser Zuordnung jedoch die Frage offen, warum auf der niederenergetischen Seite des O K-Spektrums zwei Linien (bei 520,18 eV und 521,19 eV) auftreten. Auf Grund ihrer energetischen Lage kann man sie nur mit dem 6σ-Niveau

des OCN^--Ions in Verbindung bringen. Ein Zusammenhang mit dem 5σ-Niveau scheidet wohl aus, da nach der Rechnung das 5σ-Orbital mehr als 11 eV vom 6σ-Orbital entfernt ist und außerdem nur einen verschwindend geringen Anteil an O 2p-Funktionen enthält.

Diese Linien mit 520,18 eV bzw. 521,19 eV Photonenenergie haben, wie sich aus der Zerlegung ergibt, nur eine Halbwertsbreite von 0,83 eV bzw. 0,73 eV. Diese geringe Breite war eine der Überraschungen bei der Aufnahme des O K-Spektrums. Bei einem Festkörper-Röntgenspektrum hatte man bisher Linien mit so geringer Halbwertsbreite kaum erwartet.

6. Zusammenfassung

Es wird ein nach einem neuen Konstruktionsprinzip entwickeltes Konkavgitterspektrometer beschrieben, bei dem der Austrittsspalt mit Detektor entlang der Fokalkurve mittels eines mit großer Präzision gefertigten Kreuzschlittens geführt wird. Bei der Auswahl des Gitters ist man auf keinen bestimmten Gitterradius festgelegt. Es können Gitter mit sehr großem Radius verwendet werden, die bei geeigneter Dimensionierung von Gitteroberfläche sowie Eintritts- und Austrittsspalt hohe Auflösung bei großer Lichtstärke ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein auf holographischem Wege gefertigtes Gitter von 11,573 m Radius verwendet, mit dem bei je 22 μm Breite von Eintritts- und Austrittsspalt z.B. C K-Spektren mit einem Auflösungsvermögen von 0,12 eV aufgenommen werden können. Das Spektrometer, das nach einem neuen Verfahren justiert wird, erlaubt die Absolutbestimmung von Wellenlängen.

Für die Anregung der Spektren wurde eine neuentwickelte Röntgenröhre mit Drehanode verwendet. Es ließ sich im Dauerbetrieb eine Röhrenleistung von ca. 20 kW bei einer Röhrenspannung von nur 6 kV bis 7 kV erzielen. Durch Verwendung geeigneter Dichtelemente konnte diese hohe Leistung in weitgehend kohlenwasserstoffreiem Vakuum erreicht werden.

Mit dieser Apparatur wurden einige in Fluoreszenz angeregte Spektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen aufgenommen. Man ist also nicht auf die Synchrotronstrahlung angewiesen, wenn man mit Fluoreszenzanregung und hoher Auflösung arbeiten will.

Die Messung des C K-Spektrums von Benzol, das von Tegeler mit Hilfe der Synchrotronstrahlung aufgenommen worden war, erlaubte außer einer Überprüfung der Justierung eine Aussage über die Intensität der anregenden Strahlung. Die zu Beginn gemachten Abschätzungen über die Intensität der Bremsstrahlung im ultraweichen Röntgengebiet wurden bestätigt.

Das O K-Spektrum von Eis zeigt, daß die Änderung der Elektronenstruktur der H_2O-Moleküls beim Übergang von der gasförmigen in die feste Phase größer ist als bisher auf Grund von photoelektronenspektroskopischen Messungen angenommen wurde. Das O K-Spektrum von festem H_2O läßt sich erstaunlich gut mit einer Bandstrukturberechnung korrelieren.

Die Untersuchung von polykristallinen Molekülkristallen wurde ergänzt durch die Vermessung des O K- und des C K-Spektrums von festem Methanol sowie des O K-Spektrums von festem Dioxan. Die O K-Spektren von allen diesen Molekülkristallen sind einander ähnlich. Bei Methanol lassen sich aus dem Vergleich von Sauerstoff- und Kohlenstoffspektrum Aussagen über den O p- bzw. C p-Charakter der Valenzzustände gewinnen.

Es gelang auch, das O K- und das N K-Spektrum von Natriumcyanat, einem leicht zersetzlichen Ionenkristall aufzunehmen. Das O K-Spektrum ist stark strukturiert und weist zum Teil erheblich schmalere Linien auf, als man bisher bei einem Festkörper-Röntgenspektrum gefunden hat. Basierend auf einer bekannten Berechnung der Wellenfunktionen des OCN^--Ions

wurden in der vorliegenden Arbeit die relativen Intensitäten der Röntgenspektren dieses Ions in der Dipolnäherung berechnet. Es war eine ungefähre Zuordnung der Strukturen in den gemessenen Röntgenspektren zu Orbitalen des OCN^--Ions möglich, für einen eingehenden Vergleich war die Rechnung nicht genau genug.

Anhang 1: Lichtstärkevergleich

In der Arbeit von Feser (F71), in der das von Tegeler (T78) benutzte Spektrometer beschrieben ist, wird die Lichtstärke L_C definiert als das Verhältnis der Zählrate, die im Maximum der C K-Emissionsbande registriert wird, zur Intensität (Photonen pro Zeiteinheit) der C K-Strahlung, die von der vom Spektrometer erfaßten (wirksamen) Probenoberfläche f_P ausgeht. Es gilt:

$$L_C = g_S R_G d_A E_D$$

Dabei ist R_G das Reflexionsvermögen des Beugungsgitters, d_A das Verhältnis der Intensität im Maximum der Bande zur Gesamtintensität der Emissionsbande und E_D die Empfindlichkeit des Detektors. g_S ist das Verhältnis der Zahl der vom Spektrometer erfaßten Photonen zur Gesamtzahl der Photonen, die von der wirksamen Probenoberfläche f_P isotrop ausgestrahlt wird; g_S ist also der durch 4π geteilte mittlere Raumwinkel $\overline{\Omega}$, unter dem ein Probenelement das Spektrometer sieht.

Näherungsweise gilt (für die im folgenden betrachteten Spektrometer), daß die wirksame Probenfläche f_P zur Eintrittsspalthöhe h_E und zur Gitterbreite b_G, der mittlere Raumwinkel $\overline{\Omega}$ jedoch zur Eintrittsspaltbreite s und zur Gitterhöhe h_G (beziehungsweise Austrittsspalthöhe h_A) proportional ist und außerdem sowohl f_P wie $\overline{\Omega}$ umgekehrt proportional zum Gitterradius sind.

Man kann die Lichtstärke eines Spektrometers unabhängig von der C K-Strahlung definieren als das Verhältnis der Zählrate, die bei einer bestimmten Detektorstellung (Photonenenergie E) registriert wird, zur Zahl der Photonen aus einem Energieintervall ΔE_P, die von der Probe pro Flächen- und Zeiteinheit abgestrahlt werden. Für die so definierte Lichtstärke L gilt:

$$L = f_P \, g_S \, R_G \, t_A \, E_D$$

t_A ist das Verhältnis der Zahl der Photonen, die vom Austrittsspalt in einer bestimmten Stellung (Photonenenergie E) erfaßt werden, zur Zahl der Photonen aus dem Energieintervall ΔE_P, die vom Austrittsspalt beim Abfahren der Fokalkurve insgesamt erfaßt werden. Nimmt man an, daß die Strahlungsintensität im Energieintervall ΔE_P konstant ist (was näherungsweise bei einem genügend kleinem Energieintervall ΔE_P immer zulässig ist), dann ist t_A das Verhältnis von ΔE_A zu ΔE_P, wobei ΔE_A der vom Austrittsspalt erfaßte Energiebereich ist.

Für das Verhältnis $\Delta E_A / \Delta E_P$ läßt sich ein Zusammenhang mit dem Gitterradius R, der Gitterkonstanten a_o und der Austrittsspaltbreite a ableiten.

Dazu ist zunächst zu berücksichtigen, daß für das vom Austrittsspalt erfaßte Winkelintervall $\Delta_A \psi$ (ψ ist der Glanzwinkel der vom Gitter reflektierten Strahlung) bei Einhaltung der Rowlandbedingung näherungsweise gilt:

$$\Delta_A \psi = \frac{a}{R \sin \psi}$$

Auf Grund der Beziehung (siehe Kap. 3)

$$\frac{dE}{d\psi} = -\frac{E^2 a_o}{nhc} \sin\psi \qquad (3.7)$$

kann man dann (näherungsweise) schreiben:

$$\Delta E_A = \frac{E^2 \, a_o \, a}{nhc \, R}$$

Somit ergibt sich:

$$t_A = \frac{\Delta E_A}{\Delta E_P} = \frac{a_o \, a}{R} \frac{E^2}{nhc \, \Delta E_P}$$

Die Lichtstärke L hängt also in folgender Weise von den Spektrometerparametern ab:

$$L \sim \frac{h_E \, b_G \, s \, h_G \, R_G \, a_o \, a \, E_D}{R^3}$$

Unter Zugrundelegung dieser Beziehung wird im weiteren ein Lichtstärkevergleich durchgeführt.

Das C K-Emissionsspektrum von Benzol wurde von Tegeler (T78) mit einem Spektrometer vermessen, das ein Gitter mit einem Radius von 2 m und einer Gitterkonstante von 1/2400 mm aufwies. Die Breite von Eintritts- und Austrittsspalt betrug je 30 μm, so daß sich bei 280 eV Photonenenergie ein Auflösungsvermögen von ca. 0,5 eV gegenüber 0,12 eV bei dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer ergibt. Der Lichtstärkevergleich wird also auf der Basis des um den Faktor 4 unterschiedlichen Auflösungsvermögens durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei einer Eintritts- und Austrittsspaltbreite von je 22 μm ein Gitter von 11,573 m Radius verwendet. Die Abmessungen der Gitteroberfläche und

die Höhe des Austrittsspaltes waren gegenüber den Maßen im Tegeler'schen Spektrometer näherungsweise um den gleichen Faktor größer wie der Gitterradius. Außerdem war das Reflektionsvermögen des Gitters etwa um den Faktor 2 und die Empfindlichkeit des Detektors etwa um den Faktor 3 größer. Die Eintrittsspalthöhe betrug 30 mm gegenüber 10 mm bei Tegeler. Die Höhe der Probe war an die größere Höhe des Eintrittsspaltes angepaßt.

Somit gilt für das Verhältnis der Lichtstärken der beiden Spektrometer (hochgestellter Index R für das in der vorliegenden Arbeit, hochgestellter Index S für das von Tegeler verwendete Spektrometer):

$$\frac{L^R}{L^S} = \frac{h_E^R\, s^R\, R_G^R\, a_o^R\, a^R\, E_D^R\, R^S}{h_E^S\, s^S\, R_G^S\, a_o^S\, a^S\, E_D^S\, R^R}$$

$$= \frac{30 \cdot 22 \cdot 2 \cdot 2400 \cdot 22 \cdot 3 \cdot 2}{10 \cdot 30 \cdot 1 \cdot 1200 \cdot 30 \cdot 1 \cdot 11{,}573} = 3{,}35$$

Dies bedeutet z.B., daß an dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Spektrometer bei einem um den Faktor 4 größeren Auflösungsvermögen im Falle gleicher Strahlungsdichte der Probe eine um den Faktor 3,35 höhere Impulsrate vom Detektor registriert wird als an dem von Tegeler verwendeten Spektrometer.

Wird das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer mit Spalten von je 87 μm Breite ausgestattet, so hat es das gleiche (rechnerische) Auflösungsvermögen wie das von Tegeler verwendete Spektrometer. Seine Lichtstärke ist dann um den Faktor

$$\frac{30 \cdot 87 \cdot 2 \cdot 2400 \cdot 87 \cdot 3 \cdot 2}{10 \cdot 30 \cdot 1 \cdot 1200 \cdot 30 \cdot 1 \cdot 11{,}573} \approx 52$$

größer.

Anhang 2: Symmetrieüberlegungen zum H_2O-Molekül

Die Geometrie des H_2O-Moleküls zeigt Abb. 21. Das Molekül hat eine 2-zählige Achse (z-Achse) und zwei Symmetrieebenen ($\sigma_v = \sigma_{zx}$, $\sigma_{v'} = \sigma_{zy}$). Es gehört also zur Punktgruppe C_{2v}. In Tab. 3 ist die Charaktertafel von C_{2v} angegeben (vergleiche BG65, SNJH69).

Das Energieniveauschema für H_2O zeigt Abb. 22. Man beachte, daß die darin gezeichneten Verbindungslinien von den Atomorbitalen zu den Molekülorbitalen nur angeben, welche atomaren Komponenten auf Grund der Symmetrie beteiligt sein können. Ob und in welchem Maße sie tatsächlich beteiligt sind, bedarf eingehender Untersuchungen (z.B. die Aufnahme eines Röntgenspektrums, um festzustellen, ob und inwieweit p-Charakter im $2a_1$-Orbital enthalten ist).

	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	- 1	- 1	xy
B_1	1	- 1	1	- 1	x
B_2	1	- 1	- 1	1	y

Tab. 3 Charaktertafel von C_{2v}

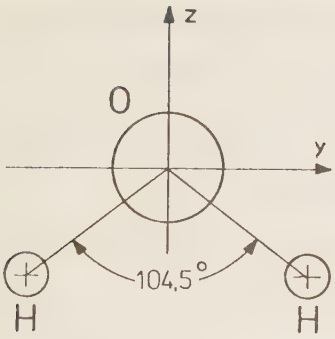


Abb. 21: Geometrie des H_2O-Moleküls

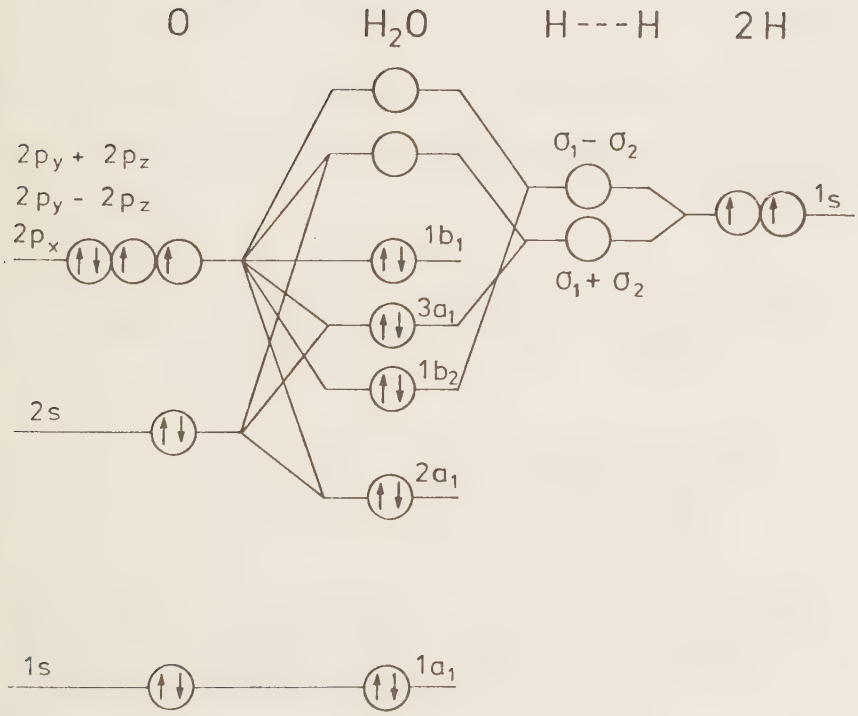


Abb. 22: Energieniveauschema des H_2O-Moleküls

Das Molekülorbital $1a_1$ entspricht weitgehend dem atomaren O 1s-Niveau. Es wurden deshalb keine Verbindungslinien eingezeichnet, die von der Symmetrie her mögliche Anteile anderer Atomorbitale (wie O 2s, O $2p_z$ und H---H($\sigma_1 + \sigma_2$)) an diesem Molekülorbital andeuten würden.

Anhang 3: Berechnung der relativen Intensitäten in den Röntgenspektren des OCN^--Ions.

Von McLean und Yoshimine (LY67) wurden die Wellenfunktionen nach dem SCF-Verfahren nach Roothaan (R60) berechnet.

Die Molekülorbitale φ_i wurden als Linearkombination von normalisierten Slaterfunktionen χ_p dargestellt:

$$\varphi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$$

Die Slaterfunktionen haben folgende Gestalt:

$$\chi_p(n,l,m,\kappa,\zeta) = \left[\frac{(2\zeta_p)^{2n+1}}{(2n)!}\right]^{1/2} r_k^{n-1} e^{-\zeta_p r_k} Y_{lm}(\theta_k,\phi_k)$$

r_k, θ_k und ϕ_k sind die Kugelkoordinaten mit dem Atomkern k im Koordinatenursprung. Bei einem linearen System, wie hier beim OCN^--Ion, zeigt die z-Achse ($\theta = 0$) in Richtung der Molekülachse. Außerdem gilt:

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi}\ \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im\phi}$$

$$P_l^{|m|}(x) = \frac{1}{2^l(l!)} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l$$

Die Molekülorbitale sind nur aus Slaterfunktionen mit dem gleichen Symmetrieverhalten aufgebaut; d.h. beim σ-Orbital ist $|m| = 0$ und bei π-Orbitalen $|m| = 1$.

Zur Berechnung der Intensitäten wird das Dipolmatrixelement in Gleichung (5.5) umgeformt:

$$|D_{ab}|^2/e^2 = |\langle\varphi_a(\vec{r})|\vec{r}|\varphi_b(\vec{r})\rangle|^2 =$$

$$\tfrac{1}{2}|\langle\varphi_a(\vec{r})|x+iy|\varphi_b(\vec{r})\rangle|^2 + \tfrac{1}{2}|\langle\varphi_a(\vec{r})|x-iy|\varphi_b(\vec{r})\rangle|^2 + |\langle\varphi_a(\vec{r})|z|\varphi_b(\vec{r})\rangle|^2$$

x, y, z sind die Komponenten des Ortsvektors $\vec{r}$ im rechtwinkligen Koordinatensystem.

Führt man die Bezeichnungen

$v_1 = x+iy = r\sin\theta\, e^{i\phi}$, $v_2 = x-iy = r\sin\theta\, e^{-i\phi}$,

$v_3 = z = r\cos\theta$

ein, so kann man schreiben (mit i = 1, 2, 3):

$$|\langle\varphi_a(\vec{r})|v_i|\varphi_b(\vec{r})\rangle|^2 = |\langle\sum_\mu c_{a\mu}\chi_\mu|v_i|\sum_\nu c_{b\nu}\chi_\nu\rangle|^2$$

$$= |\int(\sum_\mu c_{a\mu}\chi_\mu^*)\, v_i\, (\sum_\nu c_{b\nu}\chi_\nu)\, d\tau|^2$$

$$= |\sum_\mu\sum_\nu c_{a\mu}\, c_{b\nu}\int(\chi_\mu^*\, v_i\, \chi_\nu)\, d\tau|^2$$

Die Lösung des Integrals in Gleichung (5.5) läßt sich also zurückführen auf die Lösung der Integrale

$$S_{\mu\nu}^{(i)} = \int(\chi_\mu^*\, v_i\, \chi_\nu)\, d\tau$$

In dieser Arbeit waren die Intensitäten von Röntgenspektren zu berechnen, bei denen der Anfangszustand durch ein fehlendes Elektron in einer der inneren Orbitale 1σ ($\hat{=}$ O 1s), 2σ ($\hat{=}$ N 1s) oder 3σ ($\hat{=}$ C 1s) gekennzeichnet ist. Da diese Orbitale an den jeweiligen Atomkernen lokalisiert sind, dürften sich auch bei einer Beschränkung auf die Auswertung der Einzentrenintegrale ausreichend genaue Ergebnisse erzielen lassen. Es wurden deshalb nur solche Integrale $S_{\mu\nu}^{(i)}$ berechnet, bei denen die beiden Slaterfunktionen χ_μ und χ_ν zum gleichen Atomkern gehören.

Bei den inneren Molekülorbitalen waren die Koeffizienten zu Slaterfunktionen mit $n > 1$ sehr klein; sie wurden deshalb ebenfalls nicht berücksichtigt.

Das Integral $S_{\mu\nu}^{(i)}$ läßt sich in mehrere Faktoren zerlegen:

$$S_{\mu\nu}^{(i)} = F_{\mu\nu} \cdot R_{\mu\nu} \cdot A_{\mu\nu}^{(i)}$$

Die Auswertung des winkelabhängigen Anteils $A_{\mu\nu}^{(i)}$ im Integral $S_{\mu\nu}^{(i)}$ wurde in Anlehnung an die Ausführungen über die Dipolstrahlung im Lehrbuch von Blochinzew (B66) bzw. in der Aufgabensammlung von Flügge (F65) durchgeführt, die Auswertung des radialen Anteils $R_{\mu\nu}$ erfolgte mit Hilfe einer Integraltafel (BS67).

Im einzelnen gilt:

$$A_{\mu\nu}^{(i)} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l_\mu m_\mu}(\theta,\phi) \frac{v_i}{r} Y_{l_\nu m_\nu}(\theta,\phi) \sin\theta \, d\phi \, d\theta$$

Dieses Integral ist nur dann von Null verschieden, wenn gilt:

$l_\mu = l_\nu \pm 1$ und

$m_\mu = m_\nu \pm 1$ oder $m_\mu = m_\nu$

Für den Übergang von σ-Orbitalen ($|m_\mu| = 0$) mit $l_\mu = 0$ nach π-Orbitalen ($|m_\nu| = 1$) mit $l_\nu = 1$ ergibt sich:

$$A_{\mu\nu}^{(3)} = 0$$

$$A_{\mu\nu}^{(2)} = \sqrt{\frac{2}{3}}\,; \qquad A_{\mu\nu}^{(1)} = 0 \qquad \text{bei} \quad m_\nu = +1$$

$$A_{\mu\nu}^{(2)} = 0\,; \qquad A_{\mu\nu}^{(1)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \qquad \text{bei} \quad m_\nu = -1$$

Für den Übergang von σ-Orbitalen ($|m_\mu| = 0$) mit $l_\mu = 0$ nach σ-Orbitalen ($|m_\nu| = 0$) mit $l_\nu = 1$ ergibt sich:

$$A_{\mu\nu}^{(3)} = \sqrt{\frac{1}{3}}$$

$$A_{\mu\nu}^{(1)} = A_{\mu\nu}^{(2)} = 0$$

Für den radialen Anteil $R_{\mu\nu}$ im Integral $S_{\mu\nu}^{(i)}$ gilt:

$$R_{\mu\nu} = \int_0^\infty r^{n_\mu - 1}\, e^{-\zeta_\mu r}\, r\, r^{n_\nu - 1}\, e^{-\zeta_\nu r}\, r^2\, dr$$

Dieses Integral läßt sich in geschlossener Form lösen:

$$R_{\mu\nu} = \frac{(n_\mu + n_\nu + 1)!}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{n_\mu + n_\nu + 2}}$$

Außerdem wurde die Abkürzung $F_{\mu\nu}$ eingeführt:

$$F_{\mu\nu} = \left[\frac{(2\zeta_\mu)^{(2n_\mu+1)} \; (2\zeta_\nu)^{(2n_\nu+1)}}{(2n_\mu)! \qquad (2n_\nu)!} \right]^{1/2}$$

In dieser Arbeit gilt für alle betrachteten Übergänge:

$n_\mu = 1$; $n_\nu = 2$

Somit reduziert sich das Integral $S_{\mu\nu}^{(i)}$ auf den Ausdruck:

$$S_{\mu\nu}^{(i)} = \sqrt{3072} \; \frac{\sqrt{\zeta_\mu^3 \quad \zeta_\nu^5}}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^5} \qquad A_{\mu\nu}^{(i)}$$

Literaturverzeichnis

(1) Die hier beschriebene Apparatur wurde vom Autor zusammen mit Dr. E. Gilberg, dem Initiator und Leiter dieses Vorhabens, entwickelt.

A56 H. Amrehn, Z. Physik 144, 529 (1956)

AC78 D.A. Allison und R.G. Carell, J. Chem. Phys. 68 593 (1978)

B57 M.A. Blochin: Physik der Röntgenstrahlen, VEB-Verlag Technik, Berlin 1957

B66 D.I. Blochinzew: Grundlagen der Quantenmechanik, Harri Deutsch, Frankfurt/Main 1966, S. 351

BG65 C.J. Ballhausen und H.B. Gray: Molecular Orbital Theory, Benjamin, Amsterdam 1965, S. 77

BS67 I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew: Taschenbuch der Mathematik, Harri Deutsch, Frankfurt/Main 1967, S. 350

CLRL79 M.J. Campbell, J. Liesegang, J.D. Riley, R.C.G. Leckey und J.G. Jenkin, J. Electron Spectr. 15, 83 (1979)

DE74 J.E. Demuth und D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 32, 1123 (1974)

F65 S. Flügge: Rechenmethoden der Quantentheorie, Springer, Berlin 1965, S. 184

F71 K. Feser, Dissertation Universität München 1971

FK54 R. Fuchs und H. Kulenkampff, Z. Physik 137, 583 (1954)

G79 E. Gilberg, Optics Communications 29, Nr. 2, 155 (1979)

G80 E. Gilberg, wird veröffentlicht

H65 B.L. Henke, in "Advances in X-Ray Analaysis", Band 8, Plenum Press, New York 1965, S. 269

HS59 I.E. Holliday und E.J. Sternglass, J.Appl. Phys. 30, 1428 (1959)

HWZ69 L. Hoffmann, G. Wiech und E. Zöpf, Z. Physik 229, 131 (1969)

K23 H.A. Kramers, Phil. Mag. 46 No. 275, 836 (1923)

K70 C. Kunz, DESY Report 70/48, Hamburg 1970

KR61 H. Kulenkampff und D. Röss, Z. Physik 161, 424 (1961)

KS62 H. Kanter und E.J. Sternglass, Phys. Rev. 126/2, 620 (1962)

KNM76 B.Y. Khel'mer, V.I. Nefedov und L.N. Mazalov, Iz. Akad. Nauk. (SSSR) Ser. Fiz. 40, 329 (1976)

LY67 A.D. McLean und M. Yoshimine, IBM J. Res. Develop. Suppl. 11 (1967)

M65 R.A. Mattson, in "Advances in X-Ray Analysis", Band 8 Plenum Press, New York 1965, S. 333

M70 R. Manne, J. Chem. Phys. 52, 5733 (1970)

M75 H. Michel, Diplomarbeit Universität München 1975

ME68 R.A. Mattson und R.C. Ehlert, J. Chem. Phys. 48, 5465 (1968)

MSE32 J.E. Mack, J.R. Stehn und B. Edlen, J.O.S.A. 22, 245 (1932)

NM68 D. Neumann und J.W. Moskowitz, J. Chem. Phys. 49, 2056 (1968)

NWAN75 J. Nordgren, L.O. Werme, H. Ågren, C. Nordling und K. Siegbahn, J. Phys. B 8, Nr. 2, 118 (1975)

P60 L. Pauling: The Nature of Chemical Bond, 3rd ed., New York 1960

PR73 G.P. Parravicini und L. Resca, Phys. Rev. B 8, Nr. 6, 3009 (1973)

R51 C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)

R60 C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960)

RK72 M.B. Robin und N.A. Kuebler, J. Electron Spectr. 1, 13 (1972)

RP53 G. Rathenau und P.K. Peerlkamp, Physica 2, 125 (1953)

RPV77 J. Riga, J.J. Pireaux und J.J. Verbist, Mol. Phys. 34, 131 (1977)

RR77 L. Resca und R. Resta, phys. stat. sol. (b) 81, 129 (1977)

S57 W. Schaffs, in "Handbuch der Physik", Bd. XXX, Springer, Berlin 1957, S. 1

S60 K. Shimaoka, J. Phys. Soc. Jap. 15, Nr. 1, 106 (1960)

S62 T. Sagawa, Sci. Rep. Tôhoku Univ. (I) 46, 119 (1962)

S69 H. Schrenk, Dissertation Universität München 1969

S71 K. Siegbahn: Uppsala University, Institute of Physics, Report UUIP-752 (1971)

S74 K. Siegbahn, J. Electron Spectr. 5, 3 (1974)

S76 R.J. Speer, Space Science Instrumentation 2, 463 (1976)

SNJH69 K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne und Y. Baer: ESCA Applied to Free Molecules, Amsterdam-London 1969

SO077 T. Shibaguchi, H. Onuki und R. Onaka, J. Phys. Soc. Jap. 42, Nr. 1, 152 (1977)

T77 E. Tegeler, private Mitteilung

T78 E. Tegeler, Dissertation Universität München 1978

TBBB70 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York 1970, S. 113

W63 W.G. Wykoff: Crystal Structures, Wiley, New York 1963

W64 G. Wiech, Dissertation Universität München 1964

W68 M. Wimmer, Diplomarbeit Universität München 1968

WGNN72 L.O. Werme, B. Grennberg, J. Nordgren, C. Nordling und K. Siegbahn, Phys. Lett. 41A, 113 (1972)

WGNN73 L.O. Werme, B. Grennberg, J. Nordgren, C. Nordling und K. Siegbahn, J. Electron Spectr. 2, 435 (1973)

WNAN75 L.O. Werme, J. Nordgren, H. Ågren, C. Nordling und K. Siegbahn, Z. Physik A 272, 131 (1975)

Herrn Prof. Dr. A. Faessler danke ich für die großzügige Unterstützung und das Interesse, das er dieser Untersuchung stets entgegengebracht hat.

Herrn Prof. Dr. J. Peisl gebührt mein Dank für die Unterstützung und die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Ich danke Herrn Dr. E. Gilberg, dessen Betreuung und Unterstützung mit Rat und Tat zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dipl.-Phys. B. Foltz danke ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere für die Hilfeleistung bei der Durchführung der Messungen.

Den Herren der Institutswerkstatt bin ich für die sorgfältige Ausführung der umfangreichen Aufträge zu Dank verpflichtet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch finanzielle Unterstützung das Projekt ermöglicht.

Lebenslauf

	Max Josef Hanus
Geboren	am 24.10.1943 in Pfaffenhofen/Ilm (Bayern).
Vater	Franz Hanus, kaufm. Angestellter.
Mutter	Emma Hanus, geb. Heider.
Wohnort	1943 bis 1948: Haimpertshofen (Landkreis Pfaffenhofen/Ilm). 1948 bis 1972: München. Seit 1972: Gröbenzell (bei München).
Schulbildung	Besuch der Volksschule in München-Aubing von 1949 bis 1954. Besuch des Karlsgymnasiums in München-Pasing von 1954 bis zum Abitur im Juli 1963.
Studium	Studium der Physik, Mathematik und Chemie an der Universität München von November 1965 bis zur Diplomphysiker-Hauptprüfung im Mai 1972. Beginn der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Faessler im Juni 1972.
Berufstätigkeit	Soldat der Bundeswehr von Oktober 1963 bis September 1965. Hilfsassistent an der Universität München von Oktober 1969 bis Februar 1971. Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten an der Universität München vom 1.7.1972 bis zum 31.8.1975. Wissenschaftlicher Mitarbeiter von Dr. Erich Gilberg, Sektion Physik der Universität München, vom 1.9.1975 bis zum 31.8.1977. Mitarbeiter des Ingenieurbüros Dr.-Ing. Gerhard Hopp, München, vom 15.5.1978 bis zum 30.9.1978. Mitarbeiter der Firma Siemens, Geschäftsbereich

Datenverarbeitung, vom 1.10.1978 bis
zum 31.3.1980.
Beamter des höheren technischen Dienstes
beim Deutschen Patentamt ab 1.4.1980.